

Untersuchung des Assoziationsverhaltens hydrophob-modifizierter Polyacrylamide in Abhängigkeit von Tensid- und Salzkonzentration

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Steffen Thies
aus Seesen

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
08.07.2016

Dekan

Prof. Dr. rer. nat. habil. Winfried Daum

Vorsitzende der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Beuermann

Betreuer

Prof. Dr. rer. nat. habil. Wilhelm Oppermann

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. habil. Diethelm Johannsmann

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Ziel der Arbeit.....	3
2	Theoretische Grundlagen.....	5
2.1	Thermodynamik von Polymerlösungen [30]	5
2.2	Konzentrationsregimes von Polymerlösungen.....	7
2.2.1	Wässrige Lösungen hydrophob assoziativer amphiphiler Copolymere	9
2.3	Dynamik in halbverdünnten Polymerlösungen [30].....	11
2.3.1	Rouse Modell.....	13
2.4	Polymernetzwerke und Polymergele [39]	20
2.4.1	Gelierung [30, 39].....	22
2.4.2	Identifikation des Gelpunktes	24
2.5	Mizellare Copolymerisation und Physikalische Vernetzung durch hydrophobe Assoziation.....	26
2.5.1	Hydrophobe Wechselwirkung [67, 68]	26
2.5.2	Mizellare Copolymerisation.....	27
2.5.3	Mizellwachstum durch Salzzugabe [22]	29
2.6	Rheologie temporärer Gele und Netzwerke	29
2.6.1	Verhalten bei niedrigen Deborahzahlen ($De < 1$) [96]	30
2.6.2	Verhalten bei hohen Deborahzahlen ($De > 1$) [96]	30
2.6.3	Oszillatorische Messung	31
2.6.4	Maxwell-Modell.....	33
2.6.5	Netzwerktypen [30]	34
2.7	Lichtstreuung.....	35
2.7.1	Dynamische Lichtstreuung [99]	36
3	Experimentelles.....	45
3.1	Verwendete Chemikalien	45
3.2	Synthese	46
3.2.1	Reaktionen der Copolymerisation:	47
3.2.2	Hergestellte Proben	49
3.3	Rheologie.....	52
3.3.1	Messbedingungen oszillatorische Messung und Viskosimetrie.....	52
3.3.2	Dynamisch mechanische Messung.....	53
3.3.3	Fit an modifiziertes Maxwell-Modell	54
3.4	Dynamische Lichtstreuung	55
3.4.1	Messbedingungen.....	55

3.4.2	Bestimmung der Winkelabhängigkeit aus der numerisch abgeleiteten der Autokorrelationskurve - Verteilungsfunktion	55
3.4.3	Bestimmung der q-Abhängigkeit (Winkelabhängigkeit)	57
3.4.4	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	58
3.4.5	Bestimmung der Korrelationslänge ξ	59
4	Rheologie-Ergebnisse	61
4.1	Identifikation des Konzentrationsbereichs	61
4.2	Einfluss der simultanen Variation von SDS- und NaCl-Konzentration auf die dynamisch mechanische Messung und auf die Viskositätsmessung an 1 %-igen Proben	62
4.2.1	Dynamisch-mechanische Messung	62
4.2.2	Viskosimetrie	70
4.3	Untersuchung des NaCl-Einflusses bei konstanter SDS-Konzentration von 60 und 177 mM auf die dynamisch mechanische Messung unterschiedlicher 1 %-iger Lösungen.....	74
4.4	Einfluss der Synthesebedingungen	77
4.4.1	Einfluss unterschiedlicher Comonomerkonzentrationen bei 2 mol-% SM.....	77
4.4.2	Einfluss des SM-Comonomer-Anteils (Abweichungen von 2 mol-%)	78
5	Zusammenfassende Auswertung der Rheologieergebnisse	85
6	DLS-Ergebnisse.....	91
6.1.1	Der schnelle Prozess	94
6.1.2	Der mittlere Prozess.....	105
6.1.3	Der langsame Prozess	115
7	Vergleich DLS-Ergebnisse mit Rheologieergebnissen	121
8	Zusammenfassung.....	129
9	Literatur	133
10	Abbildungsverzeichnis.....	142
11	Anhang.....	147

Der Widerspruch ist das Zeichen der Wahrheit.
Georg Wilhelm Friedrich Hegel

1 Einleitung

Hydrophob assoziierte Gele in wässrigen Medien werden u. a. in der Erdölgewinnung als Drillfluid, [1, 2] in Lacken, Farben, Kosmetika und Körperpflegeprodukten als Verdickungsmittel eingesetzt. Durch Einsatz biodegradierbarer und biokompatibler hydrophober Gruppen [3, 4] finden hydrophob assoziierte Gele Verwendung in medizinischen Anwendungen z. B. als Systeme mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung.

Die Copolymerketten bestehen hauptsächlich aus einem hydrophilen Comonomer, wobei blockweise oder einzeln hydrophobe Comonomere in dem Rückgrat der hydrophilen Kette verbaut sind. Ein Anteil von 1-2 % an hydrophoben Monomer im Copolymer führt bereits zu sehr starken Verdickungseigenschaften. Es resultieren hydrophobe intermolekulare Assoziationen, die in der Lage sind ein effektives physikalisches Netzwerk zu bilden. [5] Es gibt zahlreiche Vertreter von hydrophob assoziierenden Copolymeren. [6–10]

Die einfachsten Vertreter hydrophob vernetzender Copolymere zählen zu der telechelen Spezies. Die telechelen Copolymere tragen zwei endständige hydrophobe Blöcke und einen zentrierten hydrophilen Block. Sie sind in der Lage Verbrückungen zwischen hydrophoben Domänen auszubilden. Die Eigenschaften der resultierenden Strukturen sind abhängig von der Assoziationszeit eines verbrückenden Blocks zwischen zwei hydrophoben Domänen, also von der Stärke der hydrophoben Wechselwirkung. Die Stärke der hydrophoben Wechselwirkung ist umso ausgeprägter je länger die unpolaren Reste der hydrophoben Comonomere sind und je länger die Blocklänge aus hydrophoben Comonomereinheiten ist. Telechele Copolymere, zum Beispiel aus hydrophob ethoxylierten Urethanen, kurz HEUR (**h**ydrophob modifiziertes **E**thylenoxid-**U**rethan), bestehen aus einem zentralen hydrophilen Polyethylenglykolblock dessen Enden terminal mit Diisocyanaten verlängert und mit langkettigen Alkoholen „g capped“ werden. [11] Das Capping kann auch mit Fluoroalkyl-Resten durchgeführt werden, es resultieren Copolymere vom Typ F-HEUR. Die Verdickungseigenschaften dieser Typen sind effektiver als die des alkylierten Typs, auf Grund der höheren Hydrophobizität. [12] Hydrophob modifizierte alkalisch-quellbare Emulsionen werden kurz HASE (**h**ydrophobically modified **a**lkali-**s**wellable **e**mulsion) bezeichnet. Diese Copolymere bestehen aus Ethylacrylaten und Methacrylsäuren mit einem kleinen Anteil an assoziierbaren hydrophoben Substituenten, die in einem definierten Abstand an das hydrophile Rückgrat gepfropft sind. Es entsteht im Gegensatz zu den telechelen Typen HEUR und F-HEUR ein wabenartiges Netzwerk, welches über die hydrophob assoziierenden Reste (Multisticker) vernetzt ist. [10, 13] Copolymere wie HASE, die über eine Vielzahl von einzelnen oder blockweisen hydrophoben Comonomeren im hydrophilen Rückgrat verfügen, werden als Multisticker-Copolymere bezeichnet. Multisticker-Copolymere bestehen meist aus Polyacrylamid (PAM) oder N-isopropylacrylamid (NIPAM) als hydrophilem Rückgrat. Ihre hydrophob modifizierten Analoga werden als HM-PAM und HM-PNIPAM bezeichnet. Die Verdickungseigenschaften in diesen Systemen sind effektiver als die telecheler Copolymere, da mehr hydrophobe Einheiten untergebracht werden können. Das Assoziationsverhalten von Multisticker-Copolymeren ist komplizierter als bei telechelen Systemen. Die hydrophoben Domänen sind weniger gut definiert, dies zeigt sich an einer breiten

Verteilung der Relaxationszeiten. Die Relaxationszeitverteilung ist auf polydisperse Aggregationszahlen der hydrophoben Domänen zurückzuführen.[14] Eine Copolymerkette kann im Gegensatz zu telechelen Copolymeren mehr als zwei hydrophobe Domänen miteinander verbrücken.

Die Copolymere haben in Abhängigkeit von der Hydrophobizität der hydrophoben Gruppen die Eigenschaft intramolekulare oder intermolekulare Assoziationen einzugehen. Eine Einflussnahme auf das Gleichgewicht von inter- und intramolekularer Assoziation ist über die Copolymerkonzentration und durch die Lösungsmittelbedingungen möglich. In verdünnten Lösungen ist das Gleichgewicht zu Gunsten intramolekularer Assoziation verschoben, es liegen ähnliche Viskositäten wie die des reinen Lösungsmittels vor. [15, 16] Durch den sogenannten Aussalzungseffekt ist es möglich eine Knäuelkontraktion der hydrophilen Bestandteile des Copolymers zu bewirken, diese begünstigt die intramolekulare Assoziation. [17, 18] Der Nachweis intramolekularer Assoziationen ist die Scherverdickung, welche durch Messung der Scherraten-abhängigen Viskosität nachgewiesen werden kann. Durch die Scherdeformation werden intramolekulare Assoziationen gespalten und intermolekulare (Netzwerk-bildende) Assoziationen geschaffen, die einen Anstieg der Viskosität (Scherverdickung) bewirken.[19]

Wenn die Lebensdauer verbrückender hydrophober Blöcke länger ist als die experimentelle Messzeit, tritt eine vollständige Gelierung auf und ein Raum-füllendes Netzwerk entsteht. In einem solchen Fall kommt es zum Sol-Gel-Übergang, dieser zeigt sich z. B. an den dynamischen Moduln G' und G'' , sie verlaufen parallel und weisen eine identische Frequenzabhängigkeit (*Power-Law*) auf. [20] Generell kann ein transientes Netzwerk, also ein Netzwerk, dessen Verknüpfungen eine endliche Lebenszeit aufweisen, nicht gelieren. Die Gelierung kann grundsätzlich nur unterhalb der Bindungslebenszeit beobachtet werden.[14]

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System ist ein hydrophob assoziiertes Polyacrylamidgel (HM-PAM) mit stark hydrophoben Stearylmetacrylatmonomeren (SM). Ein blockweiser Aufbau dieses Copolymers in wässrigen Medien ist ausschließlich durch mizellare Copolymerisation möglich. In diesem Verfahren werden die hydrophoben Comonomere in vergrößerten SDS-Mizellen (SDS: Natriumdodecylsulfat) solvatisiert. Die Vergrößerung wird erreicht durch NaCl. [21] Die positiven Natriumionen bewirken als Gegenionen eine Entschirmung des negativen Mizell-Oberflächenpotentials, welches ursächlich ist für die Limitierung der Mizellgröße. Es wird angenommen, dass die auspolymerisierte Kette blockweise Abschnitte hydrophober Comonomere enthält, deren Blocklänge proportional zum SM/SDS Konzentrationsverhältnis ist. Frühere Arbeiten von Tuncaboylu zeigten, dass eine Extraktion des Tensids zu einem quasi-chemisch-vernetzten und brüchigen Gel führt, in dem die hydrophoben Assoziationen eine höhere Lebenszeit haben als die experimentellen Messzeiten.[22, 23] Das Gel weist in einem SDS-haltigen Milieu selbstheilende Eigenschaften auf, Selbstheilung ist auf eine messbare Lebenszeit der hydrophoben Assoziationen zurückzuführen. Die Beispiele vergleichbarer Systeme in dieser Einleitung sind den Literaturstellen [5, 14] entnommen.

1.1 Ziel der Arbeit

Das vorgegebene Referenzsystem war das von Tuncaboylu bearbeitete, über enthaltene Stearylmetacrylatblöcke hydrophob- assoziierende, Polyacrylamidgel. Die Stamm-Gele zwischen 5 und 15 % Copolymergehalt (enthalten 2 mol-% Stearylmetacrylat) wurden auf 1 % Polymergehalt in unterschiedlichen SDS/Salz-Lösungen verdünnt. Auf diese Weise konnten identisch synthetisierte Gele jeweils einheitlicher Konstitution bei unterschiedlichen SDS- und Salz-Konzentrationen dynamisch-mechanisch und durch dynamische Lichtstreuung untersucht werden.

Bisherige Arbeiten von Tuncaboylu et al. haben im Vergleich zu dieser Arbeit Stamm-Gele von 5-10 % Copolymergehalt verwendet, die bei unterschiedlichen SDS- und NaCl-Konzentrationen hergestellt wurden. Bei dieser Vorgehensweise resultieren konstitutionell unterschiedliche Copolymere. [22, 23]

Die unterschiedlichen Tensid- und Salzkonzentrationen wirken sich im Gel und bei der Synthese auf die Mizellgröße aus. Die Tensidmizelle dient bei der Synthese als Reservoir des hydrophoben Comonomers und bei dem auspolymerisierten Gel möglicherweise als Verknüpfungsstelle hydrophober Blöcke. Man geht davon aus, dass eine Mizelle statistisch umso mehr hydrophobe Comonomere in sich solvatisieren kann, infolgedessen werden größere hydrophobe Blocklängen im auspolymerisierten Copolymer resultieren.[24]

Zur nachträglichen Modifikation der Stammgele hat Tuncaboylu die Proben gequollen, um SDS und Salz vollständig zu extrahieren. Die Methode des Verdünnens der Gele zur Einstellung unterschiedlicher SDS- und Salzgehalte gewährleistet, im Vergleich zur Extraktion durch Quellung, Artefakt-freie Proben. Durch den Quellvorgang kann nicht ausgeschlossen werden, dass neben den Zielkomponenten auch Copolymerketten extrahiert werden.

Ziel der Arbeit ist es das Assoziationsverhalten der im Copolymer enthaltenen hydrophoben SM-Blöcke im Übergangsbereich zwischen hoher SDS- und NaCl-Konzentration, die den Synthesebedingungen des Copolymers entspricht, und dem Bereich niedriger SDS- und NaCl-Konzentration zu untersuchen.

Dazu zählen insbesondere die Klärung folgender Befunde:

- Gegenwärtig gibt es zwei Erklärungen für den kongruenten Verlauf der dynamischen Moduln ($G'(\omega) = G''(\omega) \sim \omega^{0,5}$) in diesem System. Tuncaboylu hat den Befund mit dem Sol-Gel-Übergang begründet, welcher zu einer Frequenzabhängigkeit der Moduln von 0,5 führt, dieser Wert wird auch Relaxationsexponent genannt. [22] Die Gruppe Narita et al. gehen bei diesem Befund hingegen von einem Rouse-Typ-Verhalten aus. [25] Sie weisen auf sogenannte assoziative Rouse-Moden hin, [26] die sich ebenfalls durch einen kongruenten Bereich der Moduln darstellen, es würde ebenfalls ein Relaxationsexponent von 0,5 resultieren. Im Rahmen der Arbeit wird untersucht, welches Modell für dieses System in Frage kommt.

- Die Abnahme der Viskosität, des Speichermoduls und der hydrodynamischen Relaxationszeiten in der DLS und der darauf folgende Anstieg dieser Größen als Folge zunehmender SDS- und NaCl-Konzentrationen sind bisher ungeklärt. In diesem Zusammenhang sind ähnliche Systeme literaturbekannt, die als Funktion der Grenzflächenspannung der Verknüpfungspunkte beschrieben werden. Das Ausmaß der wirkenden Grenzflächenspannung zwischen solvophoben Verknüpfungspunkten und Solvens führt zu statischen oder dynamischen Assoziationen der solvophoben Gruppen.[27] Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, welchen Einfluss unterschiedliche SDS- und NaCl-Konzentrationen auf das Assoziationsverhalten der SM-Blöcke haben.
- Am Minimum der Viskosität, bei mittleren SDS- und NaCl-Konzentrationen, erscheint ein q-unabhängiger mittlerer Prozess in der dynamischen Lichtstreuung. Dieser Zustand stellt sich ab einer Mindest- bzw. Grenzkonzentration von SDS und NaCl ein. Der Prozess bleibt oberhalb der Grenzkonzentration von SDS und NaCl z. B. bei einhergehendem Viskositätsanstieg hinaus bestehen. In amphiphilen telechelen Öl in Wasser Emulsionen und in Arbeiten von Tuncaboylu wird dieser Prozess in Verbindung gebracht mit einem vom Materietransport unabhängigen „Link-Loop-Übergang“ bzw. mit einer Residenzzeit [28] der hydrophoben Segmente innerhalb von Öltröpfchen oder der Relaxationszeit der Tensidmizelle selbst. [29] Es wurde bisher lediglich vermutet, welchem Vorgang dieser Prozess zugeschrieben werden kann. Ein Ziel war es die Ursache dieses Prozesses in dem vorliegenden System zu ermitteln.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Thermodynamik von Polymerlösungen [30]

Die Mischbarkeit von Polymerlösungen wird von der freien Mischungsenergie bzw. der (Mischungs-) Gibbs-Energie (ΔG_{mix}) bestimmt. Nimmt diese Größe ab und nimmt negative Werte an, findet der Mischprozess freiwillig statt:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2-1)$$

ΔH_{mix} ist die Mischungsenthalpie und ΔS_{mix} ist die Mischungsentropie bei der Temperatur T in Kelvin.

Mischungsentropie

In einem 3-dimensionalen Gitter bestimmt die Anzahl an möglichen Anordnungsmöglichkeiten der beteiligten Spezies aus Polymerketten und Lösungsmittel die Mischungsentropie. Zunächst wird die Entropie für ein Molekül einer Spezies A auf dem Gitter berechnet:

$$S = k \ln \Omega \quad (2-2)$$

Ω entspricht der Anzahl an möglichen Besetzungsmöglichkeiten eines Moleküls, welches dieselbe Größe eines Gitterplatzes aufweist auf einem Gitter mit n Gitterplätzen, k ist die Boltzmannkonstante.

$$\Omega_{AB} = n \quad (2-3)$$

$$\Omega_A = n\phi \quad \Omega_B = n(1 - \phi) \quad (2-4)$$

ϕ ist der Anteil an besetzten Gitterplätzen der Spezies A und $(1 - \phi)$ ist der Anteil an belegten Gitterplätzen von Spezies B, n ist die Gesamtanzahl an verfügbaren Gitterplätzen. Die Mischungsentropie für die Spezies A ist:

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= k \ln \Omega_{AB} - k \ln \Omega_A \\ &= k \ln \left(\frac{\Omega_{AB}}{\Omega_A} \right) = -k \ln(\phi) > 0 \end{aligned} \quad (2-5)$$

Da der Volumenanteil aller Moleküle der Spezies A stets kleiner als eins ist, ist der Entropieunterschied durch Mischung immer positiv. Die gesamte Entropie der Mischung eines binären Systems für Spezies A und B, die jeweils eine definierte Anzahl an Gitterplätzen N_A und N_B je Molekül belegen entspricht:

$$\Delta S_{mix} = k \left[\frac{\phi}{N_A} \ln(\phi) + \frac{(1-\phi)}{N_B} \ln(1 - \phi) \right] \quad (2-6)$$

Im Falle eines binären Systems aus Polymer und Lösungsmittel sind die entsprechenden besetzten Gitterplätze N_A für jeweils ein Molekül der Polymerspezies A deutlich größer als eins und N_B für die Spezies B des Lösungsmittels eins.

Da die Mischung bei konstantem Druck abläuft und keine Volumenarbeit geleistet wird, wird die Gibbs-Energie durch die Helmholtz-Energie ausgedrückt:

$$\begin{aligned}\Delta F_{mix} &= \Delta U_{mix} - T\Delta S_{mix} \\ &= \Delta U_{mix} - kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln(\phi) + \frac{(1-\phi)}{N_B} \ln(1-\phi) \right]\end{aligned}\quad (2-7)$$

Sind keine energetischen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel zu erwarten ist die innere Mischungsenergie:

$$\begin{aligned}\Delta U_{mix} &= 0, \text{ und} \\ \Delta F_{mix} &= -T\Delta S_{mix}\end{aligned}$$

Wenn keine idealen Mischungen vorliegen, muss die Mischungsenergie berücksichtigt werden.

Mischungsenergie (Flory-Huggins-Theorie) [30, 31]

Die Mischungsentropie ist immer positiv, daher entscheidet bei realen Mischungen die Mischungsenergie über die Mischbarkeit von Polymerlösungen. In einem Gitter ist die Mischungsenergie pro Gitterplatz:

$$\Delta U_{mix} = \frac{z}{2} \phi(1-\phi)(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) \quad (2-8)$$

Die Koordinationszahl z gibt die Anzahl an benachbarten Zellen auf dem Gitter an, z. B. ist in einem quadratischen Gitter $z = 4$ und in einem kubischen Gitter $z = 6$. Es ergeben sich 3 Beiträge paarweiser Wechselwirkungsenergien für ein binäres System, sie werden in Gl. (2-8) nach dem Volumenanteil der Spezies A: ϕ und dem Volumenanteil B: $(1-\phi)$ gewichtet. ΔU_{mix} enthält den Flory-Wechselwirkungsparameter:

$$\chi \equiv \frac{z}{2} \frac{(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})}{kT} \quad (2-9)$$

ΔU_{mix} vereinfacht sich damit zu:

$$\Delta U_{mix} = \chi \phi(1-\phi)kT \quad (2-10)$$

Die Helmholtz-Energie mit zwei entropischen Beiträgen und einem enthalpischen Beitrag ist folglich:

$$\Delta F_{mix} = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln(\phi) + \frac{(1-\phi)}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right] \quad (2-11)$$

Aufgrund von hohen Polymerisationsgraden (N_A), reduzieren sich die möglichen Anordnungsmöglichkeiten im Raum erheblich und die die Mischung begünstigenden entropischen Beiträge sind sehr klein. Daher erlangt der Term der Mischungsenergie meist

höhere Bedeutung. Generell wirken Werte von $\chi > 0$ der Mischbarkeit entgegen, Wechselwirkungsparameter $\chi < 0$ begünstigen die Mischbarkeit. Balsara et al. haben ein Review über die Bestimmung des Flory-Wechselwirkungsparameters erarbeitet, dieses enthält ferner eine Auflistung und weitere Referenzangaben von einer Vielzahl an χ -Werten. [32]

Der Flory-Wechselwirkungsparameter enthält alle Beiträge der paarweisen Wechselwirkungsenergien in einem binären System. Ist $\chi > 0,5$ liegt eine schlechte Lösungsmittelqualität vor. Aufgrund der begünstigten intramolekularen Wechselwirkungen der Polymerspezies resultieren kontrahierte Knäuele. Nimmt der Wechselwirkungsparameter Werte $\chi < 0,5$ an, so befinden sich die Polymerketten in einem guten Lösungsmittel. Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel ist in diesem Fall bevorzugt und die Ketten dehnen sich als Folge der guten Lösungsmittelleigenschaften aus. Ist $\chi = 0,5$ herrschen θ -Bedingungen und es liegen ideale Knäuele vor. [33]

2.2 Konzentrationsregimes von Polymerlösungen

Löst man ein Polymermolekül in einem Lösungsmittel, kann es entweder zu einem kontrahierten Knäuel schrumpfen oder es kann sich aufweiten. Maßgebend ist die Qualität des Lösungsmittels. Gute Lösungsmittel wechselwirken besser mit den Monomeren der Polymerkette als die Monomere untereinander, und die Kette entfaltet sich aufgrund der guten Löslichkeit. Im umgekehrten Fall sind die intramolekularen Wechselwirkungen der Monomere stärker als die Monomer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen und das Polymermolekül schrumpft zu einem kontrahierten Knäuel. Ein schlechtes Lösungsmittel wird beispielsweise zur Fällung eines Polymers verwendet.

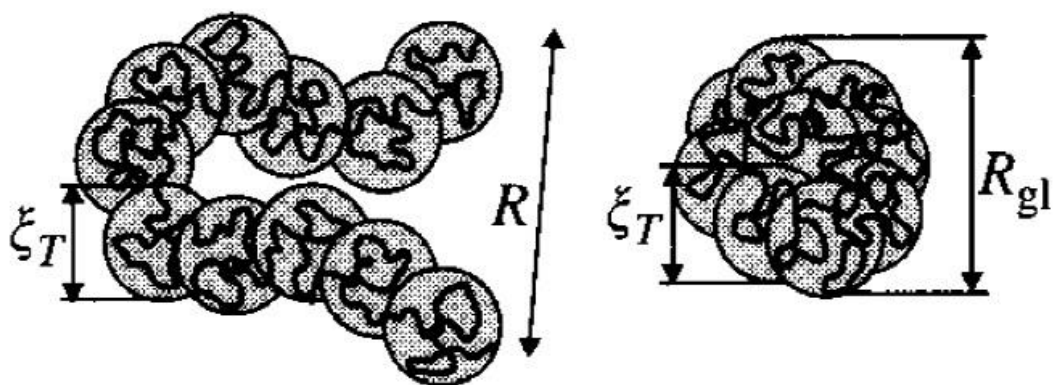


Abbildung 1. Konformation einer Polymerkette dargestellt als eine Kette thermischer Blobs (ξ_T). Links: in einem guten Lösungsmittel als aufgeweitetes Kettenknäuel. Rechts: in einem schlechten Lösungsmittel als kollabiertes globuläres Knäuel, aus [30].

In einem bestimmten Grenzfall sind das Schrumpfen und das Dehnen ausgeglichen, die Polymerkette nimmt die Form eines idealen Knäuels an. Dieser Zustand wird erreicht durch

Verwendung eines dafür geeigneten Lösungsmittels, welches bei der sogenannten θ -Temperatur das gewünschte Gleichgewicht zwischen Schrumpfen und Dehnen gewährleistet. Man spricht auch von θ -Lösungsmitteln, die bei der charakteristischen θ -Temperatur zum θ -Zustand führen.

In verdünnten Lösungen oder in der Einzelmolekülbetrachtung wird die Gestalt des kompletten Moleküls vom Lösungsmittel beherrscht. Betrachtet man kleinere Segmente des Polymermoleküls, so ergibt sich eine Längenskala, unterhalb derer die thermische Energie des Segmentes größer ist als die lokale Wechselwirkung als Energiebeitrag des Lösungsmittels. Diese Grenzlänge wird als thermischer Blob bezeichnet, unterhalb dieser Länge ist die sogenannte ausgeschlossene-Volumen-Wechselwirkungsenergie geringer als die thermische Energie des Blob-Segmentes. Die Segmentgestalt (Kettenstatistik) innerhalb dieses Blobs ist ideal, wie in einem θ -Lösungsmittel, obwohl sich die Kette z. B. in einem guten Lösungsmittel befindet.

Die betrachtete Längenskala kann daher unterschiedliche Auswirkung auf die beobachtete Kettenstatistik haben.

Bisher wurde nur eine Kette diskutiert. Bei Erhöhung der Konzentration beginnen die Ketten ab der Überlappungskonzentration c^* zu überlappen. Man spricht von halbverdünnten Lösungen. Es ergibt sich abermals eine charakteristische Länge, die sogenannte statische Korrelationslänge (ξ). Bei der Überlappungskonzentration entspricht sie in etwa dem Ketten- bzw. Knäuelradius. Unterhalb der Korrelationslänge befindet sich lediglich das Kettensegment und Lösungsmittel. Innerhalb dieser Korrelationslänge wirken starke ausgeschlossene-Volumen-Wechselwirkungsenergien auf dieses Segment, z.B. für gute Lösungsmittel. Liegen höhere Konzentrationen vor, verkleinern sich schließlich die statischen Korrelationslängen auf Grund des erhöhten Raumbedarfs und der Längenbereich, in dem ausgeschlossene Volumenwechselwirkungsenergien auftreten, verringert sich. In konzentrierten Lösungen ist die statische Korrelationslänge gleich der thermischen Korrelationslänge, es sind folglich für alle Längenskalen keine ausgeschlossenen-Volumen-Wechselwirkungsenergien des Lösungsmittels wirksam. Ein Ausschnitt der Kette in der Größenordnung der statischen Korrelationslänge kann man sich als Aneinanderreihung von thermischen Blobs (analog zu den Monomeren in einem thermischen Blob) vorstellen. Die Gestalt des Segmentes innerhalb des Korrelationsblobs ist aufgeweiteter (real), aufgrund der wirksamen ausgeschlossenen Volumenwechselwirkungsenergien des guten Lösungsmittels, und das Knäuel misst einen höheren Segmentradius, relativ gesehen zu der Gestalt des Monomerkettensegmentes in einem thermischen Blob (siehe Abbildung 1, linke Seite). Auf Längenskalen oberhalb der statischen Korrelationslänge schirmen benachbarte Ketten die ausgeschlossenen-Volumenwechselwirkungsenergien des Lösungsmittels ab, die Kettensegmentstatistik ist wieder ideal und es liegen, wie in einem Schmelze-Zustand, θ -Bedingungen vor. Würde ein θ -Lösungsmittel unter θ -Bedingungen verwendet werden, dann würde in halbverdünnten Lösungen die Kettenstatistik auf allen Längenskalen ideal sein.

In der Einzelmolekülbetrachtung herrscht das oben genannte Zimm-Modell. Dieses besagt, dass Lösungsmittel an dem Knäuel haften bleibt und näherungsweise zum dynamischen Bestandteil des Knäuels wird. [30]

Oberhalb der statischen Korrelationslänge spielen die Wechselwirkungen zum Lösungsmittel keine Rolle, das System kann als von Lösungsmittel durchspült angesehen werden. Es liegen keine hydrodynamischen Wechselwirkungen vor, das System gehorcht der Rouse-Dynamik. [30]

2.2.1 Wässrige Lösungen hydrophob assoziativer amphiphiler Copolymere

Die verdünnten wässrigen Lösungen von amphiphilen hydrophob assoziierenden Polyacrylamiden unterhalb der Überlappungskonzentration ($c < c^*$) weisen in etwa die Viskosität des Lösungsmittels auf, weil die enthaltenen hydrophoben Kettensegmente der Knäuele intramolekular miteinander assoziieren und kompakte Knäuele bilden. [16, 34] Wasser ist für das Polyacrylamidhomopolymer ein gutes Lösungsmittel, die Kette ist in Wasser expandiert. [35, 36] Aufgrund der guten Löslichkeit der hydrophilen Polyacrylamidsegmente zwischen den hydrophoben Blöcken, bleibt das Knäuel insgesamt in Lösung, ähnlich wie bei einer Tensid-Mizelle, sofern die Summe der hydrophoben Wechselwirkungen nicht zu stark ist. [37] Bei Erhöhung der Konzentration beginnen die hydrophob assoziierenden PAM (die Copolymere) ab $c \geq c^*$ zu überlappen. Ab c^* liegen halbverdünnte Lösungen vor. Es besteht nun die Möglichkeit zur intermolekularen Assoziation der hydrophoben Blöcke und des sukzessiven Aufbaus eines temporären Netzwerks. (Bei der Netzbildung amphiphiler Hydrogele assoziieren die hydrophoben Segmente des Copolymers durch hydrophobe Wechselwirkung zu einem temporären dreidimensionalen Netzwerk. [7, 38, 39]) Die Mobilität der einzelnen Knäuele ist oberhalb der Überlappungskonzentration eingeschränkt, da intermolekulare Assoziationen auftreten, und die Viskosität mit der Copolymerkonzentration ansteigt. Die Viskositätszunahme mit der Copolymerkonzentration ist umso höher, je höher die Konzentration vom hydrophoben Comonomer ist und je länger die hydrophoben Blöcke im Copolymer sind.[16] Je höher die Molmasse der Copolymere ist, desto geringer ist die Überlappungskonzentration c^* für ein Polymer identischer hydrophober Blocklänge.[16] Die Überlappungskonzentration wird ebenfalls bei geladenen Copolymer-Vertretern, deren Knäuele expandiert sind, herabgesetzt (Polyelektrolyten) umso länger die enthaltenen hydrophoben Blöcke sind.[40] Generell sind die Verdickungseigenschaften umso ausgeprägter, je expandierter die Knäuele sind. Dies kann durch Einbringen von Ladungen an das Copolymerückgrat realisiert werden [40] oder durch Ausstatten der hydrophoben Blöcke mit ionischen Tensidmizellen, um die Knäuelkontraktion zu unterbinden. Bei ladungsfreien amphiphilen Copolymeren wirkt sich der Anteil an hydrophobem Comonomer im Copolymer und die Länge der hydrophoben Blöcke nicht auf die Überlappungskonzentration aus.[16]

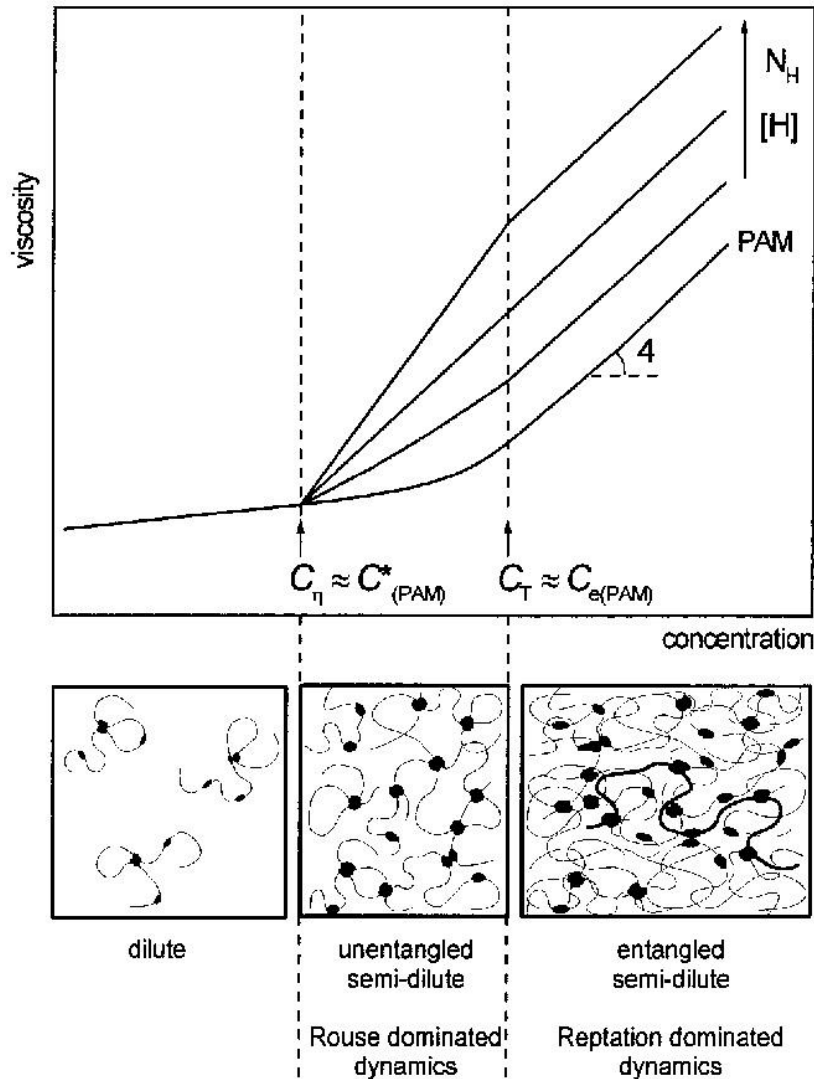


Abbildung 2. Oben: Viskosität aufgetragen gegen die Copolymerkonzentration hydrophob modifizierter Copolymere. Je höher die Hydrophob-Konzentration $[H]$ oder die hydrophobe Blocklänge N_H ist, desto höher ist die Viskosität in Abhängigkeit der Konzentration. Das Polyacrylamid-Homopolymer PAM weist die geringsten Viskositäten in Abhängigkeit der Konzentration auf. Unten: entsprechende Darstellung der Verdünnungsregimes: verdünnt, halbverdünnt unverschlaucht und verschlaucht, aus [16].

Oberhalb der Überlappungskonzentration c^* liegen bei $c^* < c < c_e$ die Lösungen halbverdünnt und unverschlaucht vor. In Abbildung 2 ist die Viskosität für die drei Konzentrationsbereiche aufgetragen. Von der Überlappungs- bis zur Verschlaufungskonzentration liegt Rouse-Dynamik vor, d. h. die Ketten schirmen gegenseitig hydrodynamische Wechselwirkungen ab und können als von Lösungsmittel frei durchspült angesehen werden.

Oberhalb der Verschlaufungskonzentration $c \geq c_e$ liegen halbverdünnte verschlaufte Lösungen vor. Es liegt ein sogenanntes Reptationsverhalten vor. Die Nullviskosität ist proportional zur vierten Potenz der Polymerkonzentration $\eta_0 \sim c^4$. Reptation bedeutet, dass eine Kette sich in einer Röhre umgebender (verschlaufender) Ketten befindet und die Art der Kettenbewegung in diesem Konzentrationsregime durch schlangenartige Bewegungen (Reptieren) stattfindet, um sich aus der Röhre zu befreien.

Eine Besonderheit bei assoziativen temporären Netzwerken ist das sticky-Reptationsverhalten, die reptierende Kette muss zusätzlich hydrophobe Assoziationen lösen, um sich aus der Röhre zu befreien.[41]

Die in Abbildung 2 dargestellte Viskosität der hydrophob modifizierten Polyacrylamide PAM steigt mit der hydrophoben Blocklänge N_H und der Konzentration des enthaltenen hydrophoben Monomers $[H]$. PAM – Homopolymere weisen die geringste Viskosität in Abhängigkeit der Konzentration auf. [16]

Das Verhältnis von $\frac{c_e}{c^*}$ ist generell in der Größenordnung von 5-10. [42, 43]

2.3 Dynamik in halbverdünnten Polymerlösungen [30]

Das Rouse-Modell ist eines der einfachsten Modelle für die Dynamik von Polymeren. Ein Knäuel eines linearen Polymermoleküls ist durchströmt von Lösungsmittel. Die Monomere werden als Perlen aufgefasst, die durch Federn miteinander verbunden sind. Eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den Monomeren wird lediglich über die Federn vermittelt. Im Gegensatz zum Zimm-Modell bleiben im Rouse-Modell hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Polymer und zwischen einzelnen Monomeren derselben Kette unberücksichtigt. Das Zimm-Modell gilt für hochverdünnte Polymerlösungen bzw. auf sehr kleinen Längenskalen, z.B. innerhalb der Maschenweite von inhomogenitätsfreien Hydrogelen (Tetra-PEG Gelen). [44] Beim Zimm-Modell wird das von Lösungsmittel durchdrungene Volumen der Polymerkette als kettenzugehöriger Anteil mitberücksichtigt. Mitunter kommen Mischformen dieser beiden Modelle in halbverdünnten Lösungen vor.[30] Die gültige Dynamik, nach der die Molekularbewegung erfolgt, richtet sich nach der Abschirmung der hydrodynamischen Wechselwirkung. Hierzu wurde ähnlich zu der Systematik der Separation charakteristischer Längen, wie Spannungs-Blobs oder thermische Blobs, die jeweils einen Übergang zu einer charakteristischen Längenskala abgrenzen, die hydrodynamische Abschirmlänge ξ_h definiert. Oberhalb dieser Länge ist die hydrodynamische Wechselwirkung abgeschirmt.

Es gibt einige ähnliche Beispiele für charakteristische Längen, die hier kurz erwähnt werden:

- Zum Beispiel kennzeichnet die Spannungsblob-Größe eine Dehnungsgrenze. Innerhalb dieser Blobgröße ist die thermische Energie kT größer als die kumulierte Spannung im gedehnten System. Das Kettensegment behält die Entropie innerhalb des Spannungsblobs bei und die ungedehnte ideale Konformation bleibt unbeeinflusst.
- Eine weitere Grenzlänge stellt der thermische Blob dar. Unterhalb der thermischen Blobgröße bleiben ausgeschlossene-Volumen-Wechselwirkungsenergien aus. Die ausgeschlossene-Volumenwechselwirkungsenergie ist innerhalb der Bloblänge geringer als die thermische Energie kT . Erst auf Längenskalen oberhalb des thermischen Blobs treten ausgeschlossene Volumenwechselwirkungsenergien, wie Kontraktion oder Quellung der Ketten als Folge der Lösungsmittelqualität auf.

Ganz analog zu den oberen Beispielen wurde für den Übergang zur hydrodynamischen Wechselwirkung eine charakteristische Abschirmlänge, die hydrodynamische Abschirmlänge ξ_h definiert. Auf Längenskalen unterhalb der hydrodynamischen Abschirmlänge ξ_h ($r < \xi_h$) dominieren die hydrodynamischen Wechselwirkungen die Dynamik und es liegt Zimm-Dynamik vor. Das entsprechende Segment unterhalb der Abschirmlänge (der hydrodynamischen Korrelationslänge) koppelt zu anderen Monomeren oder Lösungsmittelmolekülen, welche sich kohärent mit dem Segment innerhalb der hydrodynamischen Abschirmlänge bewegen.

Oberhalb von ξ_h ($r > \xi_h$) werden hydrodynamische Wechselwirkungen abgeschirmt durch benachbarte Ketten, in diesem Fall liegt Rouse-Dynamik vor. Die hydrodynamische Abschirmlänge ist ungefähr gleich der statischen Korrelationslänge ξ . Die statische Korrelationslänge kann als der mittlere Kettenabstand zweier benachbarter Ketten aufgefasst werden. Wenn $r > \xi_h \approx \xi$ ist, schirmt die benachbarte Kette die hydrodynamische Wechselwirkung ab. Generell gilt für Längen $r < \xi$, dass einzelne Ketten im verdünnten Medium beobachtet werden und bei $r > \xi$ eine Vielzahl von Ketten im Schmelze-Zustand gleichzeitig beobachtet wird.

Die Korrelationslänge ist abhängig von der Polymerkonzentration. Je höher die Ketten-Konzentration, desto kleiner wird der Abstand zwischen den Ketten. In halbverdünnten Lösungen (es liegen überlappende Ketten vor) ist $\xi = \xi_h \approx R$ in der Größenordnung des Kettenradius R . In Schmelzen liegt eine Abschirmlänge in der Größenordnung eines Monomers vor $\xi = \xi_h \approx b$ (b : Kuhn-Länge), ab der hydrodynamische und ausgeschlossene Volumenenergien gleichermaßen abgeschirmt werden.

Die Zimm-Dynamik kann generell für das hier beschriebene System ausgeschlossen werden. Der apparative Einsatz von DLS ermöglicht es nicht auf Grund des großen Streuquerschnitts, welcher deutlich über der hydrodynamischen Abschirmlänge liegt, eine Detektion von Zimm-Moden zu realisieren. [44] Die untersuchten halbverdünnten unverschlaufenen Lösungen und Gele zeigen einen kooperativen Prozess (Gelmode nach Brochard's und de Gennes' pseudo-Gel Modell), der einem kooperativen Diffusionskoeffizienten zugeordnet werden kann. [45, 46]

Die assoziative-Rouse-Dynamik ist eine besondere Form der Rouse-Dynamik, sie tritt bei temporär vernetzenden Netzwerken auf. Aufgrund der temporär assoziativen Einheiten im Netzwerk, relaxieren die entsprechenden Segmentabschnitte bei viel größeren Zeiten (die assoziative-Rouse-Relaxation wird durch Dissoziationsvorgänge der assoziativen Einheiten bestimmt). Assoziative-Rouse-Moden konnten durch dynamisch-mechanische Messungen durch ihre typische Frequenzabhängigkeit der Moduln von $G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{1/2}$ im niedrigen Frequenzbereich nachgewiesen werden. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen der Rouse-Dynamik und der Rouse-Moden diskutiert, um anschließend die Ähnlichkeit zu assoziativen Rouse-Moden besser verstehen zu können.

2.3.1 Rouse Modell

Im Rouse-Modell erfährt jedes der N Monomere der Kette seinen unabhängigen Reibwiderstand als Reibkoeffizient ζ . Der Reibwiderstand der Kette ergibt sich als Summe des Reibwiderstands der Monomere:

$$\zeta_R = N\zeta \quad (2-12)$$

Über die Einstein-Beziehung $D = \frac{kT}{\zeta}$ ergibt sich der Diffusionskoeffizient für eine Rouse-Kette zu:

$$D_R = \frac{kT}{\zeta_R} = \frac{kT}{N\zeta} \quad (2-13)$$

Oberhalb der charakteristischen Rousezeit τ_R , welches die Zeit ist, die ein Kettenschwerpunkt benötigt um seinen Radius zu durchqueren, liegt diffusives Verhalten vor. Das mittlere Verschiebungsquadrat (R^2) eines idealen Knäuels ist über den Reibungskoeffizienten ζ proportional zu τ_R .

$$\tau_R \approx \frac{R^2}{D_R} \approx \frac{\zeta}{kT} NR^2 = \frac{\zeta b^2}{kT} N^{1+2\nu} \quad (2-14)$$

Polymere sind fraktale Objekte, deren Größe mit der Anzahl an Monomeren nach einem Potenzgesetz skalieren. Die inverse fraktale Dimension wird als ν bezeichnet. Bei idealen Ketten ist $\nu = 0,5$. Der Radius des Knäuels ergibt sich in einem realen Lösungsmittel aus dem Polymerisationsgrad N potenziert mit ν und multipliziert mit der Kuhnlänge b eines Monomers:

$$R \approx bN^\nu \quad (2-15)$$

Mit $N=1$ ergibt sich aus Gl. (2-14) die Relaxationszeit τ_0 für ein einzelnes Kuhn-Monomer:

$$\tau_0 \approx \frac{\zeta N^{1+2\nu} b^2}{kT} = \frac{\zeta b^2}{kT} \quad (N = 1) \quad (2-16)$$

τ_R ergibt sich als Vielfaches der enthaltenen Monomere $N^{1+2\nu}$ zu:

$$\tau_R = \tau_0 N^{1+2\nu} \quad (2-17)$$

Unter θ -Bedingungen heißt das:

$$\tau_R = \tau_0 N^2 \quad (\nu = 0,5)$$

Mit $\zeta = \eta_S b$ (η_S ist die Viskosität des Lösungsmittels) können jeweils die Gleichungen (2-16) und (2-17) umgewandelt werden zu:

$$\tau_0 \approx \frac{\eta_S b^3}{kT} \quad (2-18)$$

und

$$\tau_R \approx \frac{\eta_S b^3}{kT} N^{1+2\nu} \quad (2-19)$$

Auf Zeitskalen unterhalb der Korrelationszeit von τ_0 wird sich das Polymer nicht bewegen und es reagiert vollkommen elastisch. Bei $t > \tau_R$ liegt diffusives Verhalten der Knäuele vor. Die Knäuele verhalten sich wie Partikel, die durch Brownsche Molekulabewegung bewegt werden.

Auf mittleren Zeitskalen zwischen $\tau_0 < t < \tau_R$ liegt ein interessantes viskoelastisches Verhalten vor, welches durch die Rouse-Moden beschrieben werden kann.

2.3.1.1 Rouse-Moden

Es werden einzelne viskoelastische Relaxationsmoden p -unterschiedlicher $p = 1, 2, \dots, N$ Kettenuntereinheiten angeregt. Ist $p = N$, relaxiert als Untereinheit ein Monomer, ist $p = 1$, relaxiert die komplette Kette. Diese Segment-Relaxationen ergeben eine Verteilung an Relaxations-Moden auf der Zeitskala $\tau_0 < \tau_p < \tau_R$. Die Relaxationszeit eines Kettensegmentes der Mode p entspricht:

$$\tau_p = \tau_0 \left(\frac{N}{p}\right)^2, (p = 1, 2, \dots, N) \quad (2-20)$$

$$p = \sqrt{\left(\frac{\tau_0}{\tau_p}\right)} N$$

Kettensegmente mit N/p –Monomeren bewegen sich auf der Längenskala ihrer Größe $b(N/p)^{1/2}$ innerhalb der Modenrelaxationszeit τ_p . Das mittlere Verschiebungsquadrat eines Monomers liegt in der Größenordnung von der Segmentrelaxation, da sich Monomere auf der Zeitskala von τ_p kohärent bewegen. Das mittlere Verschiebungsquadrat auf mittleren Zeiten $\tau_0 < t < \tau_R$ steigt mit der Quadratwurzel der Zeit, bzw. je mehr Zeit zur Verfügung steht, desto größere Segmente beginnen zu relaxieren, siehe Gleichung (2-21).

$$\langle [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]^2 \rangle \approx b^2 \frac{N}{p} \approx b^2 \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{1/2} \quad (2-21)$$

Die Segmente bewegen sich nicht diffusiv, da die Zeitabhängigkeit des Verschiebungsquadrates nicht linear proportional zur Zeit ist, sondern mit einer geringeren Zeitabhängigkeit, d. h. es liegt subdiffusives Verhalten vor. Das mittlere Verschiebungsquadrat ist proportional zur Quadratwurzel der Zeit, siehe Gleichung (2-22).

$$\langle [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]^2 \rangle \approx D(t)t \sim t^{1/2} \quad (2-22)$$

Eine Konsequenz für dieses „Distanz-Zeit-Verhalten“ spiegelt sich im entsprechenden Frequenzbereich für die dynamisch-mechanisch gemessenen Moduln $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ wider (siehe Abbildung 3). Aufgrund der Quadratwurzelabhängigkeit der Zeit skalieren auch die dynamisch-mechanischen Moduln zur Quadratwurzel der Frequenz, innerhalb der Relaxationsmoden $p = N$ bis $p = 1$:

$$G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{1/2} \quad \text{bei } 1/\tau_R \ll \omega \ll 1/\tau_0 \quad (2-23)$$

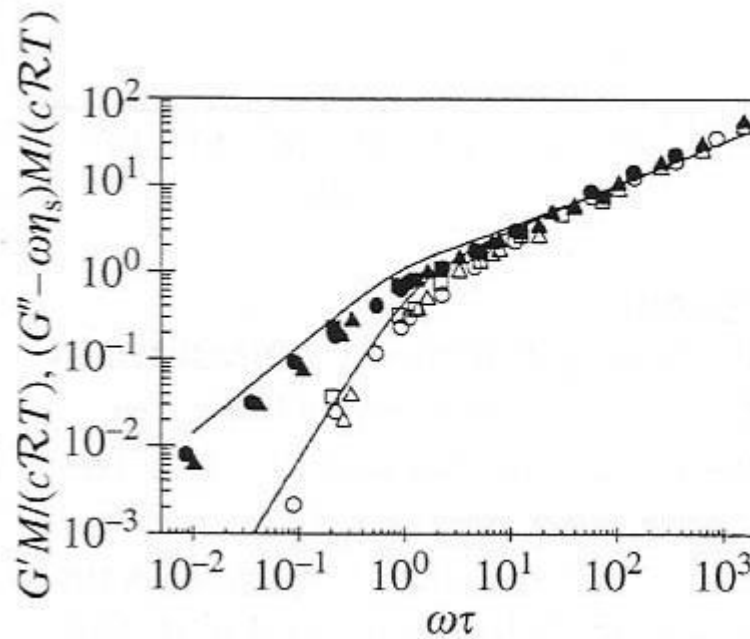


Abbildung 3: Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der normierten Kreisfrequenz $\omega\tau$, offene Symbole sind die G' -Moduln und die gefüllten entsprechen den G'' -Moduln eines Poly(2-vinylpyridin) in 2,3 mM HCl, der Verlauf der frequenzabhängigen Moduln weist Rouse-Verhalten auf, aus [30]

Bei $\omega < \frac{1}{\tau_R}$ beginnt das Material zu fließen daher ist $G' \sim \omega^2$ und $G'' \sim \omega$.

2.3.1.2 Assoziative Rouse-Moden [26]

Das viskoelastische Verhalten von assoziierenden Polymeren (AP), welche eine Vielzahl an Stickern (Sticker sind Assoziationsstellen, sie können einzeln oder blockweise in der AP-Kette vorkommen) enthalten können, ist sehr komplex. Das viskoelastische Verhalten weicht daher von einer einfachen Einzelrelaxation des Maxwell-Modells ab, und die dynamischen Moduln deuten auf eine Verteilung von Relaxationszeiten hin. (Das Maxwell-Modell ist ein rheologisches Modell zur Beschreibung von viskoelastischen Flüssigkeiten und wird in Abschnitt 2.6.4 eingehend erläutert.) In der Literatur werden eine Vielzahl von Ursachen für eine Verteilung von Relaxationszeiten diskutiert, wie: molekulare Inhomogenitäten als Kettenlängen-Polydispersitäten, Fluktuationen von der Stickeranzahl pro Kette und eine inhomogene Verteilung der Sticker innerhalb der Polymerkette. [47, 48]

Indei et al. [26] untersuchten unter den Bedingungen eines stark idealisierten stochastischen Modells definierte strukturierte APs. Bestandteil des Modells waren monodisperse und identische APs, z.B. sind die enthaltenen Sticker äquidistant über die AP-Kette verteilt. Intramolekulare Assoziationen der Sticker wurden nicht zugelassen und Verschlaufungen wurden nicht mit in das Modell aufgenommen. Das Modell von Indei basiert lediglich auf der Assoziations- und Dissoziationsdynamik der APs und wie diese Dynamik das lineare viskoelastische Relaxationsverhalten beeinflusst. Komplexere Einflüsse entsprechender Inhomogenitäten und Kettenlängen-Polydispersitäten werden nicht berücksichtigt. Durch Parametervariation haben sie entdeckt, dass sich ein breiter subdiffusiver Relaxationsbereich zeigt sobald die Assoziationsrate (α) eines Stickers größer ist als seine Dissoziationsrate (β). Diesen Bereich haben sie aufgrund der Ähnlichkeit zum bekannten Rouse-Typ Verhalten als assoziative Rouse-Moden bezeichnet.

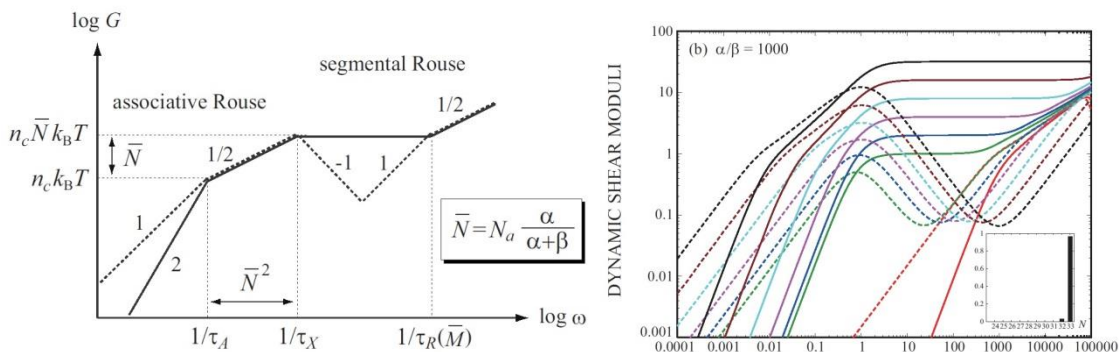


Abbildung 4. Charakteristisches Frequenzspektrum von G' und G'' bei assoziativen Rouse-Moden. Links: Schematisch. Rechts: Simulationen jeweils für eine ansteigende Anzahl assoziierter Sticker pro Copolymerkette bei tausendfacher Assoziationsrate zu Dissoziationsrate, jeweils aus [26].

Assoziative Rouse-Moden sind funktionell ähnlich zu Constraint-Release-Rouse-Moden. Diese Constraint-Release-Rouse-Moden kommen vor bei einem reptationsähnlichen Zustand des Systems, in dem lange Ketten von kurzen Ketten umgeben sind. Die kurzen Ketten bilden eine Röhrenstruktur um die lange Kette. Die Ablösevorgänge von kurzen Ketten aus der Röhrenstruktur sind schnellere Prozesse als ein befreiendes Durchwinden/Reptieren der langen Kette entlang der Röhre. Diese Relaxation wäre der Haupt-Relaxationsprozess bei der Reptation, Constraint-Release-Rouse-Moden werden daher als Sekundärrelaxationen bezeichnet [41]. Die lange Kette überwindet nach allen

Ablösevorgängen der kurzen Ketten (Constraint-Release-Rouse-Moden) seinen Gyrationradius.

Im Falle von assoziativen-Rouse-Moden lösen sich einzelne hydrophobe Segmente einzelner Ketten, welche die Hauptkette durch eine Vielzahl von hydrophoben Assoziationen (N) in ihrer Rouse-Bewegung einschränken. Die charakteristische Assoziationszeit einer hydrophoben Sticker-Assoziation ist $\tau(x)$. Indei et al. interpretieren $\tau(A) = \tau(x) \cdot N^2$ als die Zeit, welche ein Kettenschwerpunkt benötigt, um den eigenen Gyrationradius zu überwinden.

Die Zeit $\tau(x)$ entspricht der inversen Dissoziationsrate $1/\beta$ eines einzelnen hydrophoben SM-Segmentes. Liegt ein Gleichgewicht zwischen Assoziations- (α) und Dissoziationsrate (β) mit größerer Assoziationsrate vor, welche eine Grundbedingung für das Vorliegen assoziativer Rouse-Moden ist, und sind zahlreiche Sticker bzw. SM-Blöcke (N_A) pro Polymerkette verbaut, so streben die Moduln einen frequenzabhängigen Bereich der Steigung $1/2$ an. In diesem Frequenzbereich ist der Fließprozess aufgrund der Anzahl an assoziierten SM-Blöcken (N) gehindert. Je stärker das Gleichgewicht auf der Seite der Assoziation liegt, desto mehr SM-Blöcke sind pro Copolymerkette assoziiert und desto größer wird der Frequenzbereich der assoziativen-Rouse-Moden. $\tau(A)$ entspricht der quadratischen Anzahl assoziierter SM-Blöcke pro Kette multipliziert mit der SM-Block-Dissoziationszeit $\tau(x)$ (siehe Abbildung 4, links). Bei der Relaxationszeit $\tau(A)$ sind alle vorherigen Assoziationen (N) eines Copolymers gespalten, der Fließübergang ist erreicht. Im niedrig-Frequenzbereich ergibt sich nun genau dieselbe Quadratwurzelabhängigkeit der Zeit vom mittleren Verschiebungsquadrat wie für die Rouse-Moden, allerdings bedingt durch die Lebenszeit der assoziativen Sticker auf größeren Zeitskalen.

$$G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{1/2} \text{ bei } 1/\tau_A \ll \omega \ll 1/\tau_x \quad (2-24)$$

Der Unterschied zwischen assoziativen Rouse-Moden und Rouse-Moden ist die Art des jeweiligen Relaxationsprozesses. Bei assoziativen Rouse-Moden relaxieren N/p klebrige Einheiten durch Dissoziation in einen Gleichgewichtszustand, in dem die kohärente Rouse-Bewegung entsprechender Segmentlänge bei niedrigen Frequenzen zwischen $\frac{1}{\tau_A}$ und $\frac{1}{\tau_x}$ stattfindet. Bei Rouse-Moden relaxieren N/p Monomere durch kohärente Rouse-Bewegung der entsprechenden Segmentlänge bei hohen Frequenzen zwischen $\frac{1}{\tau_R}$ und $\frac{1}{\tau_0}$.

Zu den Zeiten τ_A (assoziative Rouse-Zeit) und τ_R (Rouse-Zeit) überwinden die Ketten jeweils in beiden Modellen ihren Gyrationradius.

Die Bewegung zwischen zwei klebrigen Einheiten (Stickern) unterliegt der einfachen Rouse-Dynamik, wenn der Reibungskoeffizient einer Kugel (Kuhn-Monomer: b) so niedrig gewählt wird, dass die Rouse-Relaxationszeit der gesamten Kette viel kürzer ist als die

Lebenszeit eines Stickers. Dies gewährleistet eine Relaxation nach der Rouse-Dynamik, wenn keine erneuten Sticker innerhalb des freien Segementes assoziieren.

Um das System grundlegend zu verstehen, müssen die Assoziationsrate α , die Dissoziationsrate β eines Stickers und die Anzahl Sticker pro Copolymerkette betrachtet werden. Als Modell dient eine Kette mit $N_b = 15$ Monomereinheiten und $N_a = 8$ Stickern, die Sticker und übrige Monomereinheiten sind alternierend miteinander verbunden.

Bei $\frac{\alpha}{\beta} \sim 0,001$ liegt eine sehr schwache Assoziationsrate vor, alle Sticker einer Kette sind dissoziiert. Die Assoziationsrate $\alpha < \frac{1}{\tau_R} \sim \beta$ ist kleiner als die Frequenz der Rouse-Relaxation der Kettenglieder. Es findet die im vorherigen Abschnitt diskutierte Relaxation von Rouse-Moden aus Segmenten der gesamten Kette statt, eine Assoziation der Sticker ist unwahrscheinlich (die Anzahl der assoziierten Sticker ist $N_S \ll 1$). Die gemessenen Moduln weisen den charakteristischen Frequenzverlauf des Rouse-Typs, mit $\frac{1}{\tau_R}$ als terminaler Relaxationsfrequenz, auf.

Erhöht sich der $\frac{\alpha}{\beta}$ -Wert sukzessive auf etwa $\sim 1/3$, steigt die Wahrscheinlichkeit für die Bildung assoziierter Sticker auf ca. 2 von 8. Die Moduln weisen Maxwell-Verhalten mit einer charakteristischen Relaxationszeit auf, wie es auch für telechele assoziative Copolymere beobachtet wird. Es erscheint die inverse Lebenszeit eines assoziierten Stickers als terminale Relaxationsfrequenz $\frac{1}{\tau_x}$ bei kleineren Frequenzen als $\frac{1}{\tau_R}$.

Bei einem $\frac{\alpha}{\beta}$ -Wert von ~ 100 sind ca. 7,9 der 8 Sticker assoziiert. Oberhalb von > 3 assoziierten Sticker bilden sich allmählich assoziative Rouse-Moden aus, anstelle des Maxwell-Verhaltens. Die Assoziationsrate $\alpha > \frac{1}{\tau_R} \sim \beta$ ist größer als die Frequenz der Rouse-Relaxation, die Kettensegemente können nicht ohne Einschränkung nach dem Rouse-Typ relaxieren. Die terminale Relaxationsfrequenz $\frac{1}{\tau_A}$ erscheint bei kleineren Frequenzen als $\frac{1}{\tau_x} < \frac{1}{\tau_R}$. In Abbildung 5 sind die entsprechenden dynamischen Moduln zu den gerade vorgestellten drei Beispielen dargestellt. Es findet ein Übergang vom Maxwell zum assoziativen Rouse-Verhalten statt. Auf der rechten Seite sind Häufigkeitsverteilungsfunktionen von relativer Häufigkeit gegen assoziierte Sticker pro Copolymerkette aufgetragen. Mit größerem $\frac{\alpha}{\beta}$ -Wert sind die Maxima der Verrteilungskurven zu höheren Stickerassoziationszahlen verschoben.

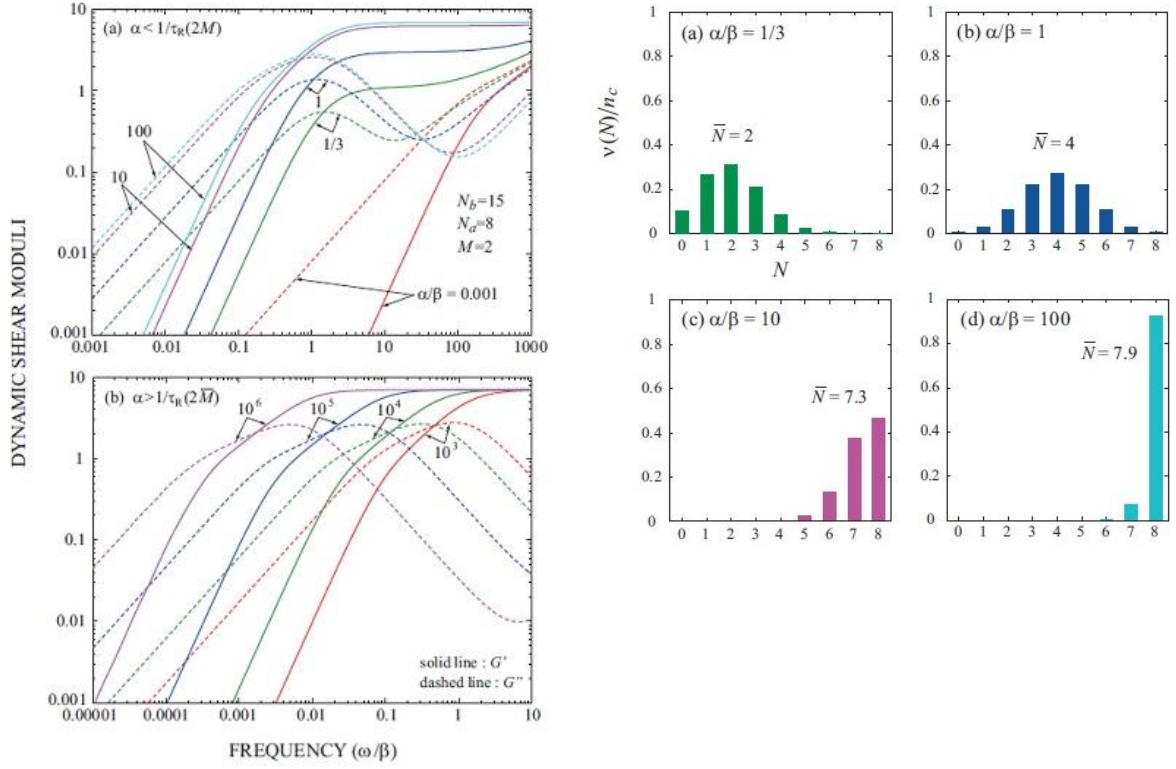


Abbildung 5. Links: dynamische Moduln bei sukzessiver Zunahme der Assoziationsrate. Rechts: Zunahme der Häufigkeit der assoziierten hydrophoben Sticker je Kette, beide Darstellungen aus [26].

Die Anzahl an assoziierten Stickern pro Kette bestimmt, ob bei wenigen assoziierten Stickern (bis 2) Maxwell-Verhalten oder bei vielen assoziierten Stickern (> 2) assoziatives-Rouse-Verhalten vorliegt.

Sind bei niedrigen Frequenzen alle Sticker einer Kette dissoziiert, ist die terminale Relaxationsfrequenz $\frac{1}{\tau_A}$ (inverse terminale Relaxationszeit) erreicht. Es stellt sich unterhalb dieser Frequenz auf Grund des Fehlens jeglicher Bewegungseinschränkungen durch assoziierte Sticker wieder das Fließverhalten des Maxwell-Modells ein. Aus dem „Moduldelta“ bei $\frac{1}{\tau_A}$ und $\frac{1}{\tau_x}$ lässt sich die Anzahl an Stickern pro Kette über die elastisch effektive Kettenanzahl n_c berechnen:

$$N_S = \frac{G'(\frac{1}{\tau_x})}{G'(\frac{1}{\tau_A})} = \frac{G''(\frac{1}{\tau_x})}{G''(\frac{1}{\tau_A})} \quad (2-25)$$

$$N_S = \frac{n_c N_S k_B T}{n_c k_B T} \quad (2-26)$$

Bzw. direkt aus der Gleichung:

$$\tau_A = \tau_x N_S^2 \quad (2-27)$$

Das Modell von Indei et al. [26] wurde für affine Netzwerke entwickelt, da es sich bei dem System in dieser Arbeit um ein Phantomnetzwerk handelt, ergeben die obigen Gleichungen

keine korrekten Lösungen. Die gemessenen Moduln sind auf Grund des Phantomnetzwerkes $n_{c(PN)} < n_c$ zu gering, um die korrekte Anzahl Sticker zu berechnen.

Indei haben in einer späteren Veröffentlichung [49] zur Simulation von fluktuierenden assoziierten Stickern Hooke'sche virtuelle Federn in ihre Berechnungen mit einbezogen, um das assoziative-Rouse-Modell für Phantomnetzwerke zu erweitern. Das Ergebnis ist ein Erweichen des Systems bei niedrigen Frequenzen, anstelle eines Rouse-Verhaltens bei affinen Bedingungen. Wenn virtuelle Federn enthalten sind, strebt das System ein Maxwell-typisches Verhalten an, mit der charakteristischen Relaxationszeit der virtuellen Feder. Die Moduln sind im Phantommodell entsprechend reduziert. Im Abschnitt 2.6.5 wird der Unterschied und die Bedeutung eines Phantom- und eines affinen Netzwerks eingehend beschrieben.

2.4 Polymernetzwerke und Polymergele [39]

Die Gelbildung ist die Umwandlung einer Flüssigkeit (Sol) in einen ungeordneten (viskoelastischen) Festkörper (Gel oder Netzwerk) durch Ausbildung eines physikalisch oder chemisch geknüpften Netzwerks. Die Bindungen gehen dabei von einzelnen Molekülen oder Partikeln des Sols aus. Wichtig ist hierbei die Funktionalität, d. h. es ist eine gewisse Anzahl an Comonomeren nötig, welche eine höhere Funktionalität als zwei besitzen muss, um Netzwerk-bildende Verzweigungen zu erzeugen. Dies ist nicht erforderlich, wenn sich die Verzweigungen aus Überstrukturen der linearen Ketten bilden, wie durch physikalische Netzbildung, dieser Fall ist weiter unten in diesem Kapitel beschrieben. Der Gelzustand ist erreicht, sobald ein unendlich großes Polymer entstanden ist, welches den gesamten Probenraum durchspannt. Der Wechsel von flüssig zu fest wird als Sol-Gel-Übergang bezeichnet, an diesem kritischen Punkt ist ein definierter Monomerumsatz p_c erreicht. Die Unterscheidung zwischen Gel und Netzwerk richtet sich nach der Anzahl an Komponenten, die nach der Netzbildung im Ansatz vorhanden sind. Ist nach der Gelierung ein an der Netzbildung unbeteiligtes Lösungsmittel, wie z. B. Wasser vorhanden, werden diese in Wasser gequollenen Netzwerke als Hydrogele bezeichnet. Extrahiert man z. B. durch einfache Trocknung das Lösungsmittel, resultiert ein kontrahiertes Xerogel ($\xi\eta\rho\acute{o}s$ (xērós) griech.: trocken, dürr) mit geringerer Porenanzahl. Durch superkritische Trocknung ist es möglich, Aerogele mit 1% Polymermassenanteil, wie im gequollenen Zustand, zu erhalten, da während der Lösungsmittelextraktion keine Kapillarkräfte wirken. Generell handelt es sich bei singulären Netzwerken um Polymernetzwerke und bei binären Netzwerken, die in Lösungsmitteln gequollen sind oder in denen Luft einschüsse vorhanden sind, jeweils um Gele.

Chemisch verknüpfte Netzwerke bilden sich durch die Polymerisation von multifunktionalen Comonomeren mit bifunktionalen Monomeren. Bifunktionale Monomere polymerisieren zu linearen Ketten. Durch den Einbau von multifunktionalen Monomeren in die wachsende Kette bilden sich die für ein Netzwerk nötigen Verzweigungsstellen, welche intermolekular mit benachbarten Ketten während der Polymerisation irreversibel zu einem Netzwerk verknüpfen können, bzw. weiter wachsen können.

Generell lassen sich drei unterschiedliche Typen chemisch vernetzbarer funktionaler Gruppen unterscheiden:

- Kondensationsreaktion (z. B. Di-Carbonsäuren mit Poly-Alkoholen unter Bildung eines Polyesternetzwerks und Kondensation von Wasser)
- Additionspolymerisation (z. B. radikalische Polymerisation als Kettenreaktion eines Olefins und einem Di-Olefin und einem Radikalbildner unter Bildung eines gesättigten Polymer-Netzwerks oder kontrolliert als Stufenwachstumspolymerisation z. B. durch den RAFT-Mechanismus)
- Vulkanisierung als Postmodifikation einer linearen ungesättigten Polymervorstufe mit Schwefel als Verbrückungsbildner zu einem Netzwerk

Physikalische Netzwerke bilden sich durch Assoziation nichtkovalenter reversibler Verknüpfungen.

De Gennes hat drei Vernetzungstypen definiert, nach denen eine physikalische Netzwerkbildung zustande kommen kann: (aus [39])

- Lokale helikale Strukturen, es winden sich mehrere Makromolekülsegmente (intermolekular) aneinander
- Mikrokristallite als intermolekulare Verknüpfungspunkte
- Knotenförmige Domänen die sich an bevorzugten funktionellen Einheiten einer Kette bilden (z.B. hydrophobe Blöcke innerhalb einer amphiphilen Kette)

Mikrokristallite und helikale Strukturen stellen sehr langlebige stabile Verknüpfungen dar und bilden harte Netzwerke aus. Unterhalb der Schmelztemperatur sind die Verknüpfungen vergleichbar mit chemisch vernetzten Verknüpfungen, die sich aber bei hohen Temperaturen, aufgrund der Aufschmelzmöglichkeit dieser Strukturen thermoplastisch (bzw. thermoreversibel) verhalten.

Weiche Gele der oben genannten dritten Position werden durch temporäre Bindungen mit begrenzter Lebensdauer realisiert, die Bindungen spalten und bilden sich kontinuierlich. Je kürzer die Lebensdauer der Assoziationen ist, desto weicher sind die Gele. Weitere Beispiele dieser Vertreter sind Gele mit hydrophoben Wechselwirkungen [22], π - π -Stapelung [50], ionischen Assoziationen [51], Komplexvermittelte Assoziation [25, 52] oder Wasserstoffbrückenbindungen. [53]

Zu dieser Spezies gehören assoziative Verdicker, sie weisen großartige Verdickungseigenschaften bei sehr niedrigen Polymerkonzentrationen auf. Sie finden Verwendung z.B. als Drillfluide zur Flusskontrolle bei der tertiären Erdölgewinnung, in Körperpflegeprodukten wie Shampoo oder als Zusätze in der Nahrungsmittelindustrie. Außerdem weisen sie besondere rheologische Eigenschaften auf: es lässt sich z. B. eine scherratenabhängige Scherverdickung durch Variation der hydrophoben Segmente und des chemischen Milieus einstellen, diese Materialeigenschaft ist eine spezielle Anforderung an die oben genannten Drillfluide die bei einer gewünschten Flussrate (Scherrate) verdicken, um viskoses Erdöl aus Gesteinsporen zu pressen [2].

Die Lebensdauer eines hydrophoben Blocks innerhalb einer Mizelle ist sehr kurz und liegt in der Größenordnung von etwa 10 ms. Nicht Mizell-vermittelte intermolekulare

Assoziation der hydrophoben Einheiten dieser Netzwerkstruktur führen zu langlebigen kinetisch eingefrorenen Verknüpfungspunkten [27]. Es resultieren steife Gele, die sich wie chemisch vernetzte Gele verhalten. Einflussgröße auf die Lebensdauer solcher nichttensidvermittelten bzw. nicht-Mizell-vermittelten assoziierten Netzwerke ist die Art der Verteilung der hydrophoben Gruppen. Der nicht-blockweise Einzeleinbau hydrophober Monomere in die hydrophile Kette führt zu einer geringeren Assoziationszeit. Die Wahl bzw. die Länge des hydrophoben Kohlenwasserstoffrestes ist ebenfalls ein wichtiger Parameter, der eingestellt werden kann, um ein die Assoziationszeit verkürzendes und grenzfluidisch begünstigendes Verhalten ohne Beigabe eines Tensids zu erzielen. Die vorliegende Arbeit handelt von einem physikalischen Netzwerk einer linearen Copolymerspezies, in denen blockweise hydrophobe und hydrophile Segmente verbaut sind und die hydrophoben Segmente Mizell-vermittelt oder nicht-Mizell-vermittelt zu einem hydrophob assoziativen amphiphilen Hydrogel vernetzen.

2.4.1 Gelierung [30, 39]

Stauffer [54] und de Gennes [55, 56] haben erstmals auf einen Zusammenhang zwischen Gelierung und Bindungsperkolation hingewiesen. Perkolation ist der Prozess, der bis hin zur Netzwerkbildung durch zufälliges Knüpfen von Bindungen auftritt. Man stelle sich ein Gitter vor, dessen Gitterplätze von Monomeren besetzt sind. Nach dem Start der Polymerisation beginnen die Monomere mit benachbarten Monomeren aufgrund ihrer Funktionalitäten Verknüpfungen einzugehen. Es entstehen lokal zusammenhängende Strukturen, die Bestandteil eines Aggregates sind, welche aus einer Vielzahl verknüpfter Monomere aufgebaut sind. Bei weiterem Verknüpfungsfortschritt beginnen die lokalen Aggregate Bindungen eines enthaltenen Monomers mit einem Monomer eines benachbarten Aggregates einzugehen bis bei einem Grenzsatz ein einziges Makromolekül entsteht, welches den gesamten Probenraum durchspannt. Diesem Aggregat wird eine unendliche Größe zugesprochen. Bei einem definierten Reaktionsfortschritt p_c , also bei einem definierten Grenzsatz der funktionalen Gruppen ist dieser sogenannte Sol-Gel-Übergang zum unendlich großen Aggregat statistisch zu erwarten. Oberhalb von p_c ist das Makromolekül als Netzwerk im Gegensatz zum Solzustand nicht mehr löslich, es kann lediglich vom Lösungsmittel angequollen werden und wird daher als Gel bezeichnet. p kann Werte zwischen 0 und 1 einnehmen. Ist p gleich 1, ist das Netzwerk vollkommen auspolymerisiert. Die oben genannten physikalischen und chemischen Vernetzungstypen sind gleichermaßen in der Lage ein Netzwerk zu bilden. Die Unterscheidung zwischen einem weichen oder harten Netzwerk liegt in der Struktur-Wirkungsbeziehung des Bindungstyps. Wird das Gel aus irreversiblen chemischen Verknüpfungen aufgebaut, führt dies zu harten Gelen. Sind die Vernetzungsstellen temporärer Natur dann sind die Gele weich und weisen sogar durch lokale Bindungsdissoziation und erneuter Bindungsassoziation Selbstheilungseffekte auf, die bei lokalen Spannungen lokal dissoziieren und eine Rissbildung vermeiden.[15, 22, 23]

Es gibt unterschiedliche Perkulationsmodelle z.B. Gleichgewichts-Gelierungsmodelle, wie das Mean-Field-Modell der Gelierung und die kritische Perkulations-Theorie, oder Wachstumsmodelle wie Cluster-Cluster-Aggregation und kinetische Gelierung.

Überlappen die Moleküle tritt der Sol-Gel-Übergang in allen Modellen nach demselben Schema auf.

Unterhalb von p_c liegt ausschließlich eine Solfraktion $P_{sol} = 1$ vor.

$$P_{sol} + P_{gel} = 1 \quad (2-28)$$

Der Solanteil P_{sol} ist definiert als der Anteil aller Monomere, die sich in der Solphase befinden. Bei einem beliebigen p lässt sich P_{sol} wie folgt berechnen:

$$P_{sol}^{\frac{1}{f}} = 1 - p + pP_{sol}^{\frac{f-1}{f}} \quad (2-29)$$

Für trifunktionale Monomere ($f = 3$) ergibt sich die folgende Lösung:

$$P_{sol} = \left(\frac{1-p}{p}\right)^3 \quad (2-30)$$

Der Gelanteil P_{gel} ist definiert als der Monomeranteil aller Monomere, die dem unendlichen Cluster zugehörig sind und berechnet sich dann mit $P_{gel} = 1 - P_{sol}$ für $p > p_c$ und $f = 3$ zu:

$$P_{gel} = 1 - \left(\frac{1-p}{p}\right)^3 \quad (2-31)$$

Bei $p < p_c$ ist $P_{sol} = 1$ und $P_{gel} = 0$, bei $p > p_c$ ist $P_{sol} < 1$ und $P_{gel} > 0$. Es ergibt sich ein kontinuierlicher Phasenübergang (siehe Abbildung 6). P_{gel} wird auch als Ordnungsparameter aufgefasst, der beschreibt, wann das System vollständig gelartig ist, bzw. kein Solanteil mehr vorhanden ist.

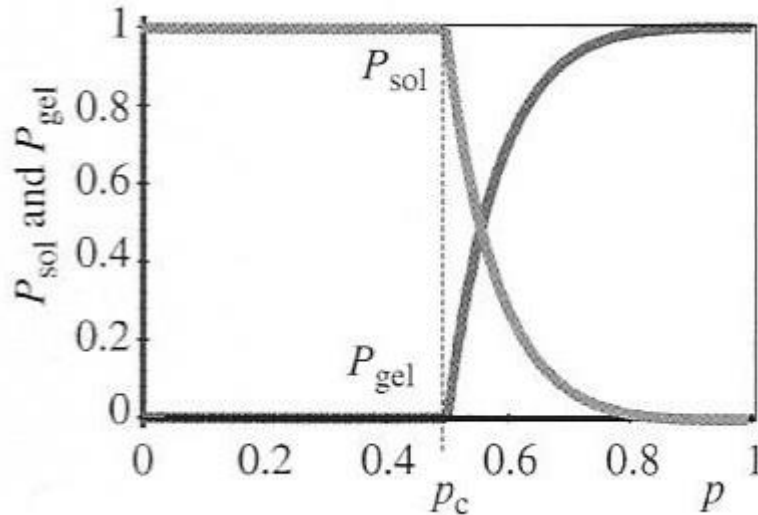


Abbildung 6: Sol- und Gelanteil (P_{sol} & P_{gel}) in Abhängigkeit von der Bindungswahrscheinlichkeit p , Sol-Gel-Übergang tritt bei p_c ein, aus [30].

Der Gelpunkt lässt sich grob durch das Zufalls-Bindungs-Perkolations-Modell auf einem Bethe-Gitter abschätzen:

$$p_c = \frac{1}{f-1} \quad (2-32)$$

2.4.2 Identifikation des Gelpunktes

Am Sol-Gel-Übergang stellt sich ein kritischer Zustand ein, bei dem die Relaxationszeit der enthaltenen Aggregate gegen unendlich divergiert. Die messbaren Relaxationszeiten entsprechen den durch die Variation von p resultierenden Clustergrößen, die Clustergröße wird wie oben erwähnt unendlich groß bei p_c . Oberhalb von p_c verringern sich die Clustergrößen in der Solphase, da am Netzwerk unbeteiligte Aggregate sukzessive mit $p > p_c$ in das unendlich große Aggregatnetzwerk eingebunden werden. In dieser Weise ist das Abklingen der Relaxationszeit λ_{max} oberhalb von p_c zu erklären.

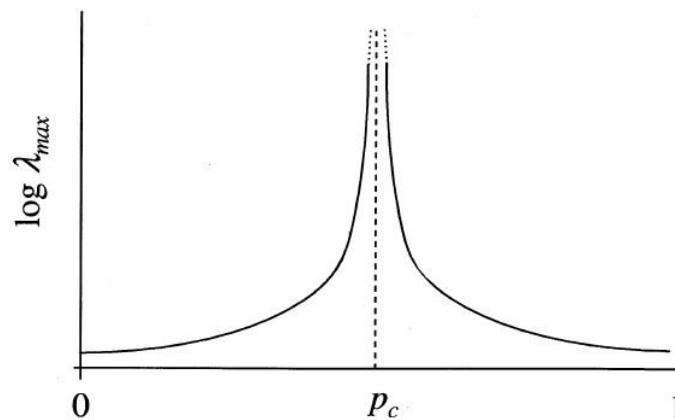


Abbildung 7: Aggregatrelaxationszeit λ in Abhängigkeit von der Bindungswahrscheinlichkeit p , aus [57]

Am Sol-Gel-Übergang verfestigt sich das Material und die Viskosität wird unendlich groß. Es entwickelt sich oberhalb von p_c ein Gleichgewichtsmodul der mit Wachstum des Netzwerkmo­leküls zunimmt. Das System reagiert oberhalb des Gelpunktes elastisch. Dies ist der wichtigste Hinweis, dass der Gelpunkt überschritten wurde.

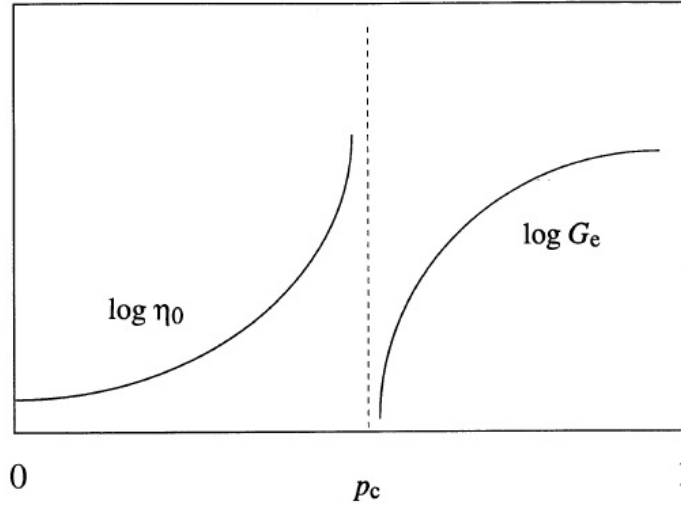


Abbildung 8: am Sol-Gel-Übergang wird die Nullviskosität (η_0) unendlich groß und ein elastisches Verhalten wird durch den elastischen Modul (G_e) charakterisiert, aus [57].

Durch dynamisch-mechanische-Messung lässt sich der Gelpunkt nachweisen. Es schneiden sich der Speichermodul $G'(\omega)$ und der Verlustmodul $G''(\omega)$. [58] Oberhalb von p_c ist $G'(\omega) > G''(\omega)$. Da eine Frequenzabhängigkeit der Moduln besteht, können unterschiedliche Gelpunkte bei unterschiedlichen Frequenzen beobachtet werden.

Chambon und Winter [58–60] haben chemische Netzwerke in unterschiedlichen Vernetzungsstadien nahe des Gelpunktes untersucht. Sie haben entdeckt, dass ein Potenzgesetz der Moduln in Abhängigkeit von der Frequenz vorliegt:

$$G' \propto G'' \propto \omega^n \quad (2-33)$$

Dabei ist es oft nicht der Fall, dass $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ deckungsgleich verlaufen, der Sol-Gel-Übergang liegt bereits vor, wenn beide Moduln dieselbe Frequenzabhängigkeit aufweisen. Der Relaxationsexponent n kann Werte zwischen null und eins aufweisen [61, 62]. Bei chemischen Netzwerken in denen hohe oder niedrige Vernetzerkonzentration verwendet werden ist z.B. der Verlauf von $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ nicht deckungsgleich und die Frequenzabhängigkeit weicht von

$$G' = G'' \propto \omega^{0,5} \quad (2-34)$$

ab. [63]

Ein weiterer Nachweis des Gelpunktes ist der Verlustwinkel [57]. Der Verlustwinkel wird von der Messfrequenz unabhängig, wenn die Frequenzabhängigkeiten beider Moduln identisch sind:

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta = \tan \left(\frac{n\pi}{2} \right) \quad (2-35)$$

Das Potenzgesetz am Sol-Gel-Übergang bei dynamisch-mechanischen Messungen ist wiederzufinden in DLS-Messungen (Dynamische Lichtstreuung). Das Potenzgesetz-Verhalten zeigt sich in der Autokorrelationsfunktion am Relaxationsexponenten μ . [64, 65]

$$g^{(2)}(q, t) - 1 = \frac{\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t)^2 \rangle} - 1 \propto t^{-\mu} \quad (2-36)$$

Der Relaxationsexponent μ lässt sich in den Relaxationsexponenten n umrechnen:

$$n = \frac{1}{2}\mu \quad (2-37)$$

Außerdem wird sukzessive aus einem ergodischen System ein nichtergodisches System, welches eine höhere Streuintensität aufweist. Ein System ist ergodisch, wenn das zeitliche Mittel eines Messwertes identisch ist mit dem Scharmittel z.B. dem Mittelwert zahlreicher ortsunterschiedlicher Messwerte. Bei nichtergodischen Systemen wird ein Speckle-Muster (bei ortsunterschiedlichen Messungen) oberhalb des Gelpunktes erwartet. [66] Einhergehend verringert sich durch die Nichtergodizität der y-Achsenabschnitt der Autokorrelationsfunktion. Die oben genannten Zusammenhänge zwischen rheologischen Größen und Größen aus der Dynamischen Lichtstreuung wurden an dieser Stelle vorweggenommen, sie werden in den entsprechenden Abschnitten der theoretischen Grundlagen eingehend erläutert.

2.5 Mizellare Copolymerisation und Physikalische Vernetzung durch hydrophobe Assoziation

2.5.1 Hydrophobe Wechselwirkung [67, 68]

Werden unpolare Moleküle in Wasser eingebracht, bilden sich gerichtete Hydrathüllen um diese Moleküle herum. Es wird eine Käfigstruktur aus Wassertetraedern um das unpolare Molekül aufgebaut, dabei wird eine maximale Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen gebildet. Die Ausbildung dieser geordneten kristallin-ähnlichen sogenannten Clathratstruktur ist aus thermodynamischer Betrachtung ein Entropieverlust. Die Unmischbarkeit inerter Substanzen mit Wasser und die hauptsächlich entropische Natur dieser Unlöslichkeit sind bekannt als der *hydrophobe Effekt*. [69–71] Werden also mehrere unpolare Moleküle in Wasser gegeben, so werden diese nicht einzeln von Hydrathüllen umschlossen, sondern sie assoziieren zu Aggregaten, um den thermodynamisch ungünstigen Entropieverlust durch Grenzflächenbildung gering zu halten. Der Prozess läuft dennoch freiwillig ab, wenn das System auf die umgebende Wasserphase vergrößert wird. Wassermoleküle, die nicht an der quasi-kristallinen Hydrat-Phase eingebunden sind, können sich frei bewegen und kompensieren damit die Entropieabnahme in der angrenzenden Wasserphase. Die starke Anziehung zwischen unpolaren Molekülen in Gegenwart von einer Wasserphase wird als *hydrophobe Wechselwirkung* bezeichnet. [67] Die Anziehung der unpolaren Moleküle in Abwesenheit einer Wassergrenzfläche, durch van der Waals Wechselwirkungen, ist viel schwächer als die Anziehung der unpolaren Moleküle an einer Wassergrenzfläche durch hydrophobe Wechselwirkungen.

2.5.2 Mizellare Copolymerisation

Das in dieser Arbeit verwendete hydrophobe Monomer Stearylmetacrylat, mit einem Alkylrest aus 18 Kohlenstoffatomen, ist aufgrund des hydrophoben Effekts nicht mit dem Comonomer Acrylamid in der Wasserphase radikalisch polymerisierbar. Das Acrylamid würde in der Wasserphase getrennt von dem Stearylmetacrylat polymerisieren und es würden zwei Homopolymere in einem heterogenen Gemisch entstehen.

Eine Copolymerisation wäre möglich als Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel oder durch mizellare Copolymerisation. Die mizellare Copolymerisation bietet den Vorteil die hydrophoben Comonomere blockweise in das Copolymer einzubauen und es kann Wasser als Lösungsmittel verwendet werden. Chang und McCormick beobachteten, dass bei mizellarer Copolymerisation eine blockweise Verteilung des hydrophoben Monomers resultiert. [34] Bei der Copolymerisation in einem organischen Lösungsmittel würden Copolymere mit statistisch verteilten Monomeren entstehen. Die statistische Verteilung einzelner hydrophober Monomere hat den Nachteil, dass eine erhöhte Tendenz zu intramolekularer Assoziation vorliegt. [34, 72] Dies ist eine unerwünschte Eigenschaft, wenn aus diesen Copolymeren ein Netzwerk entstehen soll. Außerdem sind die hydrophoben Wechselwirkungen sogenannter Sticker (zufällig verteilte assoziative Monomere) innerhalb der Kette viel geringer als bei einem blockweisen Einbau. Je länger die hydrophoben Blöcke sind, desto langlebiger ist die hydrophobe Assoziation. [34, 73, 74]

Bei der mizellaren Copolymerisation [75–79] werden die hydrophoben Monomere z. B. Stearylmetacrylat (C18) in Mizellen aus z. B. Natriumdodecylsulfat + NaCl solvatisiert, wobei die wasserlöslichen Comonomere z. B. Acrylamid in der Wasserphase gelöst sind. Nach Zugabe eines wasserlöslichen Initiators z. B. Ammoniumperoxodisulfat, wächst eine Oligomer-Acrylamidkette heran. Diese trifft zufällig auf eine Mizelle, in der das hydrophobe Monomer solvatisiert ist. Das Kettenwachstum findet nun temporär innerhalb der Mizelle statt durch Addition hydrophober Comonomere. Die Radikalkette durchwächst während der Copolymerisation eine Vielzahl Hydrophob enthaltene Mizellen. Zwischen zwei Mizellen wächst die Kette in der Wasserphase weiter, es resultiert ein Blockcopolymer aus hydrophoben SM-Blöcken und hydrophilem PAM-Rückgrat. Siehe Schema in Abbildung 9.

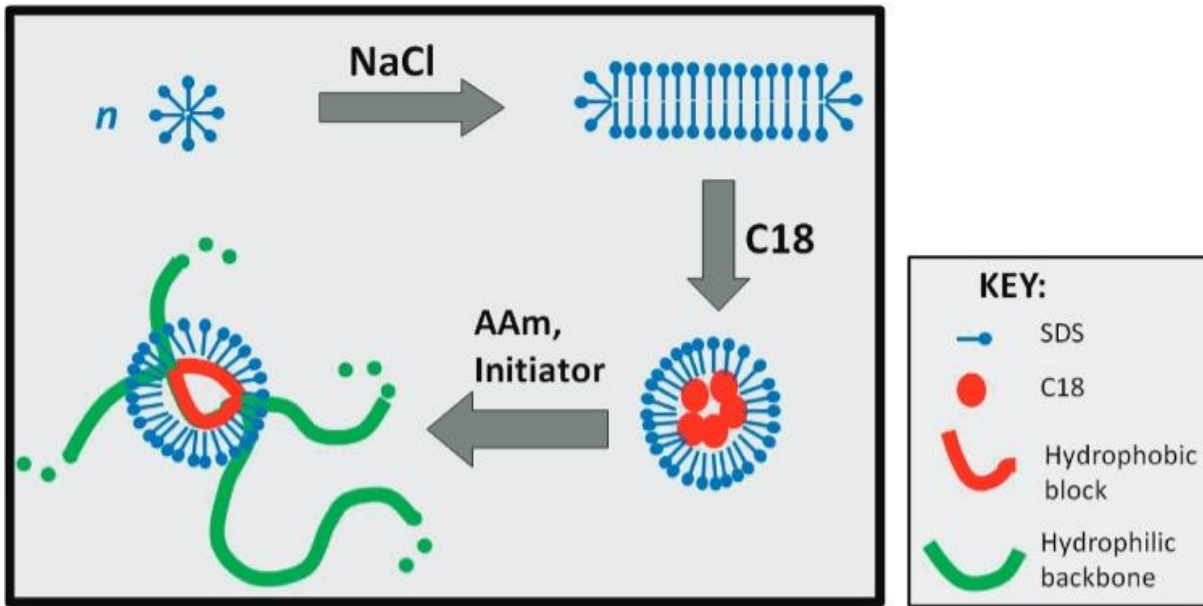


Abbildung 9: Schema einer mizellaren Copolymerisation in der Modellvorstellung, C18 entspricht dem hydrophoben Comonomer SM, aus [23]

Man geht also davon aus, dass sich die hydrophobe Blocklänge N_H durch Erhöhen der Konzentration des hydrophoben Monomers und durch Reduktion der Mizellanzahl steigern lässt:

$$N_H \approx \frac{c(\text{hydrophobes Monomer})}{c(\text{Mizellen})} \quad (2-38)$$

Es wird angenommen, dass die mizellare Copolymerisation zu einer blockweisen Verteilung der SM-Einheiten führt, wenn ein ausreichend hohes $[\text{SM}]/[\text{Mizell}]$ -Verhältnis von > 1 vorliegt. Auch ist es möglich, unterhalb eines $[\text{SM}]/[\text{Mizell}]$ -Verhältnis von eins oder einem Verhältnis von genau eins, ein Copolymer herzustellen in dem die SM-Monomere statistisch verteilt sind (siehe Abbildung 10).

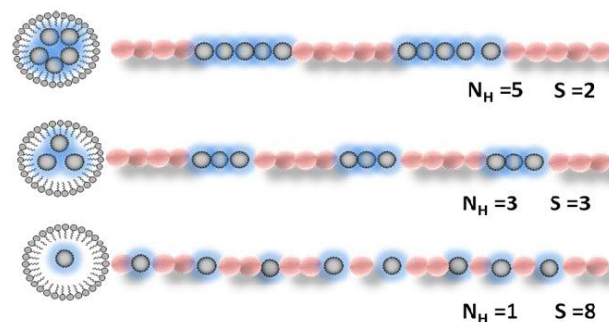


Abbildung 10: Einfluss des Gehaltes an hydrophoben Comonomer bei der mizellaren Copolymerisation auf die resultierende Blocklänge N_H und Blockanzahl S (ergibt sich aus der Anzahl Mizellen vor Polymerisation) im Copolymer, aus [24]

2.5.3 Mizellwachstum durch Salzzugabe [22]

Gewöhnliche kugelförmige SDS-Mizellen von etwa 2,5 nm Radius sind aufgrund ihrer geringen Größe nicht imstande hydrophobe Moleküle mit einem langen Alkanrest zu solvatisieren. Diese kugelförmigen Mizellen weisen eine Aggregationszahl von ca. 50-60 SDS-Molekülen auf [80]. Oberhalb dieser Aggregationszahl ergibt sich eine starke elektrostatische Abstoßung und eine Aggregation von weiteren SDS-Molekülen ist aufgrund der hohen Oberflächenladung der Mizelle nicht mehr möglich. [81–85] Das Mizellwachstum kommt zum Stillstand.

Durch Zugabe von Gegenionen wird das negative Oberflächenpotential auf der Mizelloberfläche abgeschirmt bzw. neutralisiert. Durch Neutralisation des Oberflächenpotentials mit Gegenionen organischer oder anorganischer Salze [86–91] entstehen größere stäbchenförmige Mizellen. [81–83, 85] In diesen Mizellen ist es möglich, das in dieser Arbeit verwendete hydrophobe Comonomer Stearylmethacrylat mit einem C18-Rest zu solvatisieren. Oberhalb von 0,45 M NaCl nimmt die Mizellgröße signifikant zu, die vergrößerten Mizellen sind stäbchenförmig und weisen bei 0,8 M NaCl eine Länge von 60 nm auf. [21] Die Aggregationszahlen steigen von 80 bei 0,15 M NaCl auf ca. 1000 bei einer NaCl-Konzentration von 0,60 M NaCl bei 25° C.[89] Tuncaboylu et al. [22] haben anhand von Trübungsmessungen in Abhängigkeit vom NaCl-Gehalt die nötige NaCl-Konzentration von mindestens 0,3 M NaCl bestimmt, um die bei der mizellaren Copolymerisation eingesetzte Menge von 0,48 g Stearylmethacrylat /100 mL Reaktionsvolumen vollständig bei einem SDS-Gehalt von 70 g/L bei 35 °C zu solvatisieren.

Durch Salzzugabe entstandene hochaggregierte stäbchenförmige Mizellen wandeln sich bei Solvation von hydrophoben Substanzen in das Mizellinnere zu kugelförmigen Mizellen um. [92–95] Die Umwandlung ist makroskopisch durch eine Viskositätsabnahme der Reaktionslösung zu erkennen. [22, 93]

2.6 Rheologie temporärer Gele und Netzwerke

Viskoelastische Materialien wie temporäre Netzwerke oder temporäre Gele weisen ein von der Messzeit abhängiges Verhalten auf. Beobachtet man die viskoelastische Probe auf großen Zeitskalen, wird man feststellen, dass die Probe wie eine Flüssigkeit fließt. Misst man die Probe auf kleinen Zeitskalen, wird sie vollkommen elastisch reagieren und die Probe verhält sich wie ein Festkörper. Die Viskoelastizität, d. h. die zeitliche Abhängigkeit des Zustands der Probe ist zurückzuführen auf die Lebenszeit der temporären Assoziationen des Gels bzw. Netzwerks. Über die Deborah-Zahl lässt sich das viskose Verhalten auf einer langen Zeitskala einer viskoelastischen Probe von dem festkörperartigen Verhalten auf kurzen Zeitskalen über die Lebenszeit der temporären Assoziationen trennen. [96] τ ist die Lebenszeit der temporären Assoziation und t_p ist die Prozesszeit als Messzeit, auf der die viskoelastische Probe beobachtet bzw. gemessen wird.

$$D_e = \frac{\tau}{t_p} \quad (2-39)$$

Mit abnehmenden Deborahzahlen < 1 verhält sich die Probe zunehmend viskos, bei $D_e = 1$ verhält sich die Probe viskoelastisch und weist viskose und elastische Anteile zu gleichen Teilen auf. Bei $D_e > 1$ nehmen die elastischen Anteile zu und die Probe verhält sich auf Zeiten unterhalb von τ festkörperartig.

2.6.1 Verhalten bei niedrigen Deborahzahlen ($D_e < 1$) [96]

Oberhalb der Assoziationszeit von Netzwerkverknüpfungen verhält sich das System zunehmend fluide, und der elastische Anteil wird mit abnehmender Deborahzahl immer geringer. Eine Spannung σ (in Pa) kann in viskosen Medien nicht durch eine einmalige Deformation γ (als relative Auslenkung z.B. Scherung: l/l_{ges}) aufgebaut werden, da die Spannung aufgrund der hohen viskosen Anteile instantan durch Diffusion dissipiert wird. Im viskosen Medium ist eine kontinuierliche Deformation in Form einer Scherrate $\dot{\gamma}$ (in $1/s$) nötig, um eine Spannung in dem viskosen Medium aufrechtzuerhalten. Der Proportionalitätsfaktor der Scherrate ist in Newtonschen Flüssigkeiten eine Konstante und wird als Viskosität η (in Pas) bezeichnet.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2-40)$$

Die viskosen Anteile können modellhaft als Dämpfer beschrieben werden, welche mit dem viskosen Medium gefüllt sind, die resultierende Spannung ist abhängig von der Senkgeschwindigkeit des Stempels innerhalb des Dämpfers.

Nicht-Newtonische Fluide weisen eine nichtlineare Scherraten-Abhängigkeit der Viskosität auf. Zum Beispiel tritt dilatantes Verhalten auf, wenn eine Scherverdickung einsetzt, also die Viskosität mit der Scherrate ansteigt. Umgekehrt proportionales Verhalten von Viskosität und Scherrate können ebenso auftreten, es tritt Scherverdünnung ein, in diesem Fall spricht man von pseudoplastischem Verhalten. Für strukturierte Flüssigkeiten, die in Ruhe eine Art temporäres Netzwerk ausbilden, ist zunächst eine Mindestscherspannung erforderlich um Spannung durch kontinuierliche Scherung entweder linear (gleichbleibend) oder nichtlinear (verdünnend, verdickend) zu erzeugen. Diese Substanzen verhalten sich wie von Bingham beschrieben. [96, 97]

2.6.2 Verhalten bei hohen Deborahzahlen ($D_e > 1$) [96]

Bei hohen Deborahzahlen überwiegen die elastischen Anteile der Probe und eine durch Deformation eingebrachte Spannung kann nicht in Gänze durch Diffusion der viskosen Bestandteile dissipiert werden. Bei sehr hohen Deborahzahlen und Probenkörpern ohne viskose Anteile, z. B. eine Stahlkugel, reagiert das System vollkommen elastisch auf Deformationen, es gilt die Gleichung für Hookesche Festkörper:

$$\sigma = G\gamma \quad (2-41)$$

Modellhaft kann man sich die rein elastischen Anteile als Hookesche Federn vorstellen, die linear und vollkommen reversibel (elastisch) bei kleinen Deformationen eine Spannung aufbauen.

2.6.3 Oszillatorische Messung

Es wirkt eine oszillatorische Deformation auf den Probenkörper und ein oszillatorisches Spannungssignal wird als Antwortsignal aufgezeichnet.

$$\gamma(t) = \gamma_A \sin(\omega t) \quad (2-42)$$

Die resultierende oszillierende Spannung ist in Phase mit der oszillatorischen Deformation (hier eine Scherung) bei einem vollständig elastischen Festkörper, da die Spannung direkt proportional ist zur Scherung, siehe Abbildung 11, links:

$$\sigma(t) = G \gamma(t) = G \gamma_A \sin(\omega t) = \sigma_A \sin(\omega t) \quad (2-43)$$

Bei Newtonschen Flüssigkeiten ist die oszillierende Spannung um einen Phasenwinkel $\delta = \pi/2$ (orthogonal) zur Deformation phasenverschoben, da Spannung und Scherrate in Phase sind, siehe Abbildung 11, rechts. Bei einem Phasenwinkel an dem $\gamma(t) = \gamma_A$ ist, ist $\sigma(t) = 0$ und $\dot{\gamma}(t) = 0$, erst nach einem Phasenwinkel $\delta = \pi/2$ sind die Amplitudenmaxima von Spannung und Scherrate (σ_A und $\dot{\gamma}_A$) zu erwarten:

$$\sigma(t) = \eta \dot{\gamma}(t) = \omega \eta \gamma_A \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \omega \eta \gamma_A \cos(\omega t) = \sigma_A \cos(\omega t) \quad (2-44)$$

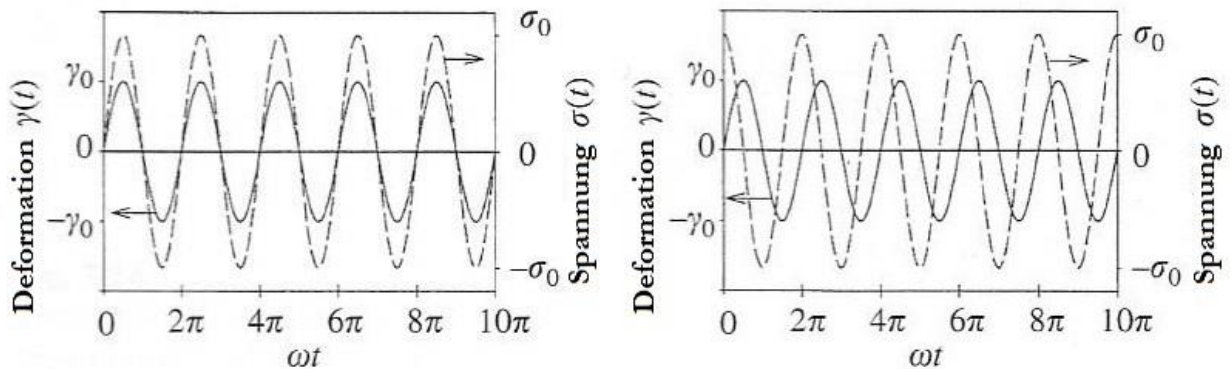


Abbildung 11. Links: Oszillatorisches Deformations- und Spannungssignal sind in Phase, es handelt sich um einen vollkommen elastischen Hookeschen Körper. Rechts: Oszillatorisches Deformations- und Spannungssignal sind um 45° ($\pi/2$) phasenverschoben, es handelt sich um eine Newtonsche Flüssigkeit, Abbildung abgeändert aus [30].

Bei viskoelastischen Proben liegt ein charakteristischer Phasenwinkel δ zwischen Deformations- und Spannungswellenzug bei $0 \leq \delta \leq \frac{\pi}{2}$ vor:

$$\sigma(t) = \sigma_A \sin(\omega t + \delta) \quad (2-45)$$

In einem Rheogramm kann über einen breiten Frequenzbereich ω von ca. 0,001 – 100 rad/s das viskoelastische Verhalten anhand des frequenzabhängigen Phasenwinkels δ einer Probe untersucht werden.

Die Spannung lässt sich in zwei phasenverschobene Anteile unterschiedlicher Moduln zerlegen:

$$\sigma(t) = \gamma_A [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (2-46)$$

Der Speichermodul $G'(\omega)$ und der Verlustmodul $G''(\omega)$ sind proportional zur trigonometrischen Identität des Phasenwinkels δ und zur komplexen Modulamplitude $\frac{\sigma_A}{\gamma_A} = |G^*(\omega)|$:

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_A}{\gamma_A} \cos \delta = |G^*(\omega)| \cos \delta \quad (2-47)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_A}{\gamma_A} \sin \delta = |G^*(\omega)| \sin \delta \quad (2-48)$$

Die beiden Moduln bieten eine alternative Beschreibung des Gels zum Phasenwinkel. G' zeigt an, in welchem Ausmaß die Spannung elastisch (in Phase) gespeichert wird und G'' zeigt an, in welchem Ausmaß die Spannung (orthogonal Phasenverschoben) dissipiert wird. Es ist zu beachten, dass z. B. bei $G' = G''$ die Anteile an gespeicherter und dissipierter Energie (E) pro Einheitsvolumen nicht identisch sind ($E_{\text{Speicher}} \neq E_{\text{Verlust}}$). Dieser Beweis ist nachzulesen in [96], darin wurde die Spannung über einen Wellenzug der Deformation integriert.

Der komplexe Modul ist das dynamische Antwortverhalten des elastischen Anteils in Form des Realteils G' und des orthogonalen viskosen Anteils als Imaginärteil G'' :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2-49)$$

Der Verlustwinkel $\tan \delta$ ist das Verhältnis aus Verlustmodul zu Speichermodul und kann ebenfalls als Messgröße der Viskoelastizität herangezogen werden:

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} \quad (2-50)$$

Die Auswertung des Phasenwinkels als Verlustwinkel oder durch die Relation von G' zu G'' erlaubt es, die rheologischen Eigenschaften der viskoelastischen Probe frequenzabhängig zu untersuchen und den folgenden Materialeigenschaften in Tabelle 1 einzuordnen:

Tabelle 1: charakteristische Verlust- und Phasenwinkel indizieren charakteristische Materialeigenschaften, aus [96]

Deborahzahl	Verlustwinkel	Phasenwinkel	Moduln	Eigenschaften
$D_e \rightarrow 0$	$\tan \delta \rightarrow \infty$	$\delta = \pi/2$	$G'(\omega) = 0$	Ideal viskos
$1 > D_e > 0$	$\infty > \tan \delta > 1$	$\pi/2 > \delta > \pi/4$	$G''(\omega) \gg G'(\omega)$	viskoelastische Flüssigkeit
$D_e = 1$	$\tan \delta = 1$	$\delta = \pi/4$	$G'(\omega) = G''(\omega)$	Relaxation, Gelpunkt
$D_e \geq 1$	$0 < \tan \delta < 1$	$\pi/4 > \delta > 0$	$G'(\omega) \gg G''(\omega)$	viskoelastischer Festkörper
$D_e \gg 1$	$\tan \delta = 0$	$\delta = 0$	$G''(\omega) = 0$	Ideal elastisch

2.6.4 Maxwell-Modell

Der Speichermodul G' steigt bei viskoelastischen Flüssigkeiten von 0 mit Steigerung der Deformationsfrequenz auf einen maximalen Wert. Dieser Maximalwert wird erzielt, wenn die Deformationsfrequenz gegen unendlich geht. In diesem Fall ist der komplexe Modul G^* identisch mit dem Speichermodul G' und die Probe verhält sich vollkommen elastisch:

$$G^*(\omega \rightarrow \infty) = G'(\omega \rightarrow \infty) = G \quad (2-51)$$

Das im Rahmen dieser Arbeit gemessene System ähnelt dem Maxwell-Modell. Das Maxwell-Modell erlaubt die komplette Relaxation der Deformation im System und verhält sich folglich auf großen Zeitskalen ideal viskos und auf kurzen Zeitskalen vollkommen elastisch. Modellhaft kann man das Maxwell-Modell als eine Kombination eines Dämpfers und einer Feder, die in Serie geschaltet sind, beschreiben. Hierzu werden die konstitutiven Gleichungen einer Hookeschen Feder und einer Newtonschen Flüssigkeit zu einer konstitutiven Gleichung zusammengefasst. Die Scherrate, Spannungsrate und Spannung werden aufgrund ihrer sinusartigen Wellenform als komplexe Zahlen dargestellt:

$$\dot{\gamma}^* = \frac{\dot{\sigma}^*}{G} + \frac{\sigma^*}{\eta} \quad (2-52)$$

Durch mehrere Schritte der Umformung, nachzulesen in [96], resultiert die Gleichung für den frequenzabhängigen komplexen Modul eines Maxwell-Modells:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = G \frac{(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2} + iG \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2-53)$$

Das Maxwell-Modell enthält eine Relaxationszeit, bei der $G' = G''$ sind. An dieser inversen Relaxationszeit liegt das Peakmaximum von G'' vor und misst exakt $G/2$.

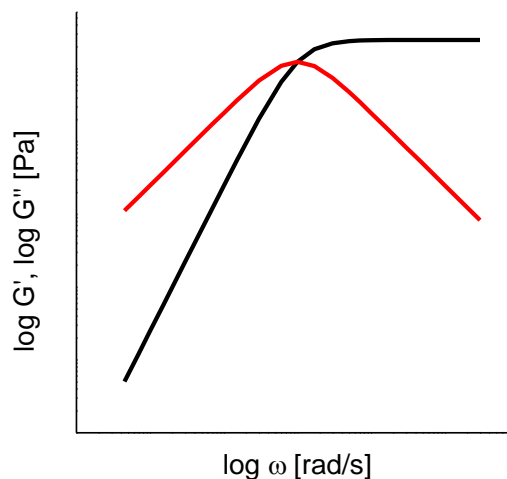


Abbildung 12: doppelt-logarithmische Auftragung von Speichermodul G' (schwarz) und Verlustmodul G'' (rot) in Pa gegen die Kreisfrequenz ω in rad/s einer viskoelastischen Flüssigkeit nach dem Maxwell-Modell

2.6.5 Netzwerktypen [30]

Die Verknüpfungen eines Netzwerks bewegen sich in einem affinen Netzwerkmodell mit der Deformation. Dies bedeutet, dass durch eine makroskopische Deformation gleichmäßig alle Ketten deformiert werden. Die Ursache für das affine Verhalten ist eine Unfähigkeit zur Fluktuation der Verknüpfungspunkte, diese ergibt sich aus benachbarten Ketten, die ein Ausweichen oder Entziehen von der Deformation nicht zulassen.

Die rückstellende Kraft, welche auf eine deformierte Kette wirkt, ist ganz überwiegend entropischen Ursprungs. Die innere Energie einer Kette ist vernachlässigbar, somit ergibt sich die Änderung der Helmholtz-Energie zu:

$$\Delta F = -T\Delta S \quad (2-54)$$

Die Entropieabnahme durch Deformation in allen Raumrichtungen ist:

$$\Delta S = -\frac{nk_b}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (2-55)$$

Hierbei ist λ die relative Deformation in der entsprechenden Raumrichtung, n ist die Anzahl an Netzketten und k_b ist die Boltzmann-konstante.

Die Entropieabnahme durch uniaxiale Deformation ergibt sich zu:

$$\Delta S = -\frac{nk_b}{2}\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) \quad (2-56)$$

Über die Ableitung von Helmholtz-Energie nach der Länge L ergibt sich die für die Deformation nötige Kraft f :

$$f = \frac{\partial \Delta F}{\partial L} = \frac{nk_b T}{L_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2-57)$$

Aus der Spannung, welche sich aus der Kraft pro Querschnittsfläche ergibt, lässt sich der Schubmodul G aus Spannung pro Deformation herleiten [30]:

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{nk_B T}{v} = \nu k_B T = \frac{\rho \mathcal{R} T}{M_K} \quad (2-58)$$

Bei der affinen Deformation lässt sich die Netzkettendichte ν aus dem Gleichgewichtsmodul G berechnen, da alle Netzketten elastisch wirksam sind. G setzt sich zusammen aus den Beiträgen der thermischen Energie $k_B T$ aus allen Ketten pro Einheitsvolumen ν . Die Gleichung verbindet die Elastizität der einzelnen Netzketten mit dem makroskopischen mechanischen Verhalten des gesamten Netzwerks. ρ ist die Partialdichte (Masse Polymer pro Volumen), \mathcal{R} ist die ideale Gaskonstante und M_K ist die Molmasse einer Netzkette. Der Modul steigt mit der Netzkettendichte. Einhergehend nimmt die Netzkettenlänge ab. Aufgrund des entropischen Ursprungs steigt der Modul mit der Temperatur.

Neben dem affinen Modell geht man bei dem Phantom-Modell von fluktuierenden Verknüpfungspunkten aus.[30] Die Verknüpfungspunkte fluktuieren um ihre Ruhelage. Dieser Fluktuationsbeitrag reduziert die freie Energie und mindert eine vergleichbare konzentrierte Dehnung aller Ketten, wie im affinen Modell. Bei gleicher Dehnung werden

im Phantom-Modell weniger Ketten gedehnt und folglich resultiert eine geringere Spannung aus rückstellenden Kräften und ein geringerer Modul G :

$$G = \nu k_B T \left(1 - \frac{2}{f}\right) \quad (2-59)$$

Die effektive elastische Kette eines Netzwerks ist linear, alle abtretenden Pfade an den multifunktionalen Verknüpfungspunkten werden als inelastisch gesehen, sofern sie nicht linear in Dehnungsrichtung stehen. Hierzu wird die Funktionalität jedes Verknüpfungspunktes anteilig in Relation zu einer linearen Kette gesetzt. Nur bei sehr hohen Funktionalitäten erreicht das Phantom-Netzwerk den Schubmodul eines affinen Netzwerks. Bei einer Funktionalität von drei erreicht das Phantomnetzwerk bei gleicher Temperatur und Netzkettendichte einen Modul von $G_{\text{Phantom}} = G_{\text{affin}}/3$.

2.7 Lichtstreuung

Die Lichtstreuung beruht auf der Interaktion von elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Das Licht breitet sich als elektromagnetische Welle aus. Trifft die Welle auf ein Partikel, dann interagiert der elektrische Wellenvektor des Lichts mit den Partialladungen der molekularen Struktur, dem sogenannten Streuzentrum des Partikels. Die Polarisierbarkeit des Partikels beschreibt die Bereitwilligkeit mit der Partialladungen bewegt werden können. Die Ladungsverteilung eines Streuzentrums folgt bei der Interaktion zwischen dem Licht und der Ladung dem sinusförmigen Schwingen des anregenden elektrischen Wellenvektors. Die Streuzentren schwingen wie ein oszillierender Dipol und emittieren isotrop Streulicht in alle Raumrichtungen, lotrecht zur Schwingungsachse. Je höher die Polarisierbarkeit ist, desto größer ist die resultierende Streuintensität. Aufgrund der monochromatischen Wellenlänge des Lasers von 633 nm absorbieren die meisten Proben kein Licht dieser Wellenlänge und der Streuprozess ist elastisch, d. h. das gestreute Licht weist dieselbe Wellenlänge auf. Aufgrund der geringen bis nicht eintretenden Absorption des Laserlichts an den Emittenten spricht man auch von quasi-elastischer Lichtstreuung QELS (quasi-elastic-light-scattering).

Der kohärente Lichtstrahl des Lasers ist in einer Ebene-polarisiert und wurde in der Weise ausgerichtet, dass vertikal-polarisiertes Licht auf die Probe trifft. In der Abbildung 13 ist die x/y-Ebene des experimentellen Aufbaus eines Lichtstreuversuchs dargestellt. Die Sinusfunktion des elektrischen Felds schwingt in der nicht dargestellten z-Richtung vertikal zur Ausbreitungsrichtung des anregenden und des gestreuten Lichts.

Der Winkel zwischen anregendem Lichtstrahl nach Probenaustritt und dem Detektorwinkel wird als Streuwinkel θ bezeichnet.

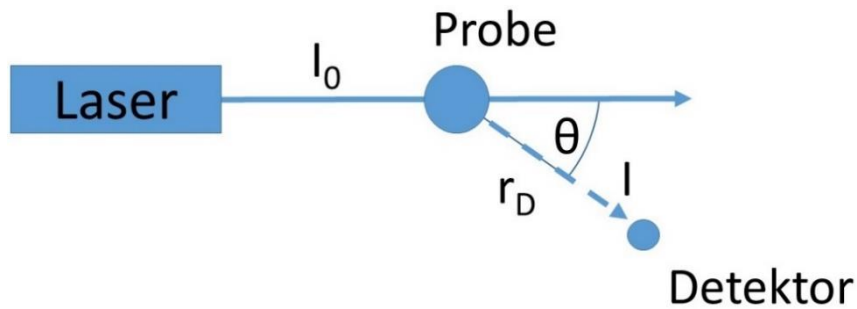


Abbildung 13: schematischer Aufbau einer Lichtstreuapparatur

Für sehr kleine Partikel $< \left(\frac{\lambda}{20}\right) \approx 20 \text{ nm}$ in hochverdünnter Lösung ist die Intensitätsverteilung des gestreuten Lichts isotrop kreisförmig. Das Streulicht breitet sich radial in der x/y-Ebene aus, daher misst der Detektor bei konstantem Abstand r_D und bei jedem beliebigen Winkel θ dieselbe Streuintensität I . Die Streuung an kleinen Partikeln $< 20 \text{ nm}$ wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Die Streuzentren innerhalb des Partikels, liegen sehr nahe aneinander, entsprechend interferieren die gestreuten Wellen der einzelnen Streuzentren nicht miteinander, sondern addieren sich. Die Intensität des gestreuten Lichts ($I = E \cdot E^*$) ist umso stärker, je mehr Streuzentren enthalten sind, bzw. je höher die Masse des Partikels ist.

Werden Partikel vermessen, die größer als 20 nm sind, so werden Streuzentren angeregt, die aufgrund ihres erhöhten Abstandes, vorgegeben durch die Partikelgröße, zu einer Phasenverschiebung der gestreuten Wellen führen. Es ergibt sich ein charakteristisches Interferenzmuster (Formfaktor) in Abhängigkeit von Partikelgröße und Form. Die Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität ist nicht mehr isotrop. Die Streuung an Partikeln $> 20 \text{ nm}$ wird als Debye-Streuung bezeichnet. Der Partikelgrößenbereich liegt bei $\frac{1}{10}\lambda < 2a < \frac{1}{2}\lambda$ (a : Durchmesser des Partikels). [98]

2.7.1 Dynamische Lichtstreuung [99]

Die dynamische Lichtstreuung misst ebenfalls Interferenzmuster (dynamische Formfaktoren). Diese ergeben sich allerdings nicht aus der statischen Form der enthaltenen Partikel, sondern aus der zufälligen Brownschen Molekularbewegung (random walk) einzelner streuender Spezies zueinander als dynamischer Formfaktor. Die thermische Bewegung des Lösungsmittels positioniert die enthaltenen Partikel ständig neu und es entstehen in zeitlicher Abhängigkeit der Diffusionsbeweglichkeit der enthaltenen Streuobjekte ständig neue Interferenzmuster. Die zeitlich wechselnde Interferenz der elektrischen Wellen führt zu charakteristischen Intensitätsfluktuationen bzw. Fluktuationen des elektrischen Feldes. Über den Detektor werden Intensitätsfluktuationen aufgezeichnet als Funktion der Zeit. Die Autokorrelation der elektrischen Feldfunktion, beschreibt eine exponentiell abklingende Funktion der Selbstähnlichkeit des elektrischen Feldes über die Zeit τ . Diese Feldautokorrelationsfunktion wird auch dynamischer Strukturfaktor genannt. Die Autokorrelationsfunktionen als Auswertung der zeitlichen Intensitätsfluktuationen des Streulichts liefert Korrelationszeiten, die sich bei Kenntnis der korrekten Viskosität bei

einem homodynem System in einfacher Weise in Diffusionskoeffizienten und über die Stokes-Einstein-Gleichung in charakteristische Längen (bei Partikeln hydrodynamische Radien und bei Gelen als Korrelationslänge einer analogen Netzkettenlänge) berechnen lassen.

Der dynamische Strukturfaktor ($F_s(\vec{q}, \tau)$) enthält alle Informationen des sich bewegenden gelösten Partikels. Der dynamische Strukturfaktor ist die Fourier-transformierte van-Hove-Selbst-Korrelationsfunktion $G_s(\vec{r}, \tau)$:

$$F_s(\vec{q}, \tau) = \int G(\vec{r}, \tau) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (2-60)$$

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \langle n(\vec{0}, t) n(\vec{r}, t + \tau) \rangle_{V,T} \quad (2-61)$$

$n(\vec{r}, t)$ ist die Anzahl an Partikeln innerhalb eines sehr kleinen Sub-Volumens des Streuvolumens, welche infolge der Brownschen Molekularbewegung während einer Zeit t fluktuieren. Der Schwerpunkt des Sub-Volumens liegt bei \vec{r} . $G_s(\vec{r}, \tau)$ definiert die Wahrscheinlichkeit ein entsprechendes streuendes Teilchen bei einer Zeit $t + \tau$ und einer Position \vec{r} zu finden, welches zuvor zur Zeit t bei $\vec{r} = \vec{0}$ positioniert war. Die absoluten Zeit- und Ortsvektoren sind nicht von Interesse, jedoch ist der relative Distanzvektor $\vec{r} - \vec{0}$ nach einer Zeitdifferenz τ eine wichtige Größe. Die van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion entspricht einer Distanz-Verteilungsfunktion für eine definierte Zeit τ , bei der sich nach Zufallsbewegung zeitabhängige Distanzen zwischen den Partikeln ergeben. Diese zufälligen Distanzen werden beschrieben durch das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle$.

Das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle = 6D_s\tau$ ist gleich dem sechsfachen Selbstdiffusionskoeffizienten D_s multipliziert mit der Beobachtungszeit τ . Es ergibt sich für die van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion eine Gauss-Verteilung der Distanzverteilungen für eine definierte Zeit. Die Halbwärtsbreite der van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion entspricht dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_s :

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \left[\frac{2\pi}{3} \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{3r(\tau)^2}{2\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle}\right) \quad (2-62)$$

$$G_s(\vec{r}, \tau) = [4\pi D_s \tau]^{3/2} \exp\left(-\frac{r(\tau)^2}{4D_s \tau}\right) \quad (2-63)$$

Die Fourier-Transformation der van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion führt zum dynamischen Strukturfaktor:

$$F_s(q, \tau) = \exp\left(-q^2 \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle_T \frac{\tau}{6}\right) = \exp(-D_s q^2 \tau) \quad (2-64)$$

Der dynamische Strukturfaktor ist die primäre Größe, welche aus dem Experiment der dynamischen Lichtstreuung erhalten wird. Der Streuvektor q ergibt sich aus dem Streuwinkel θ , dem Brechungsindex des Lösungsmittels n und der Wellenlänge des anregenden Lichts λ_0 :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2-65)$$

Über die Stokes-Einstein-Gleichung kann aus dem erhaltenen Diffusionskoeffizienten der hydrodynamische Radius R_H der Partikel errechnet werden:

$$D_S = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (2-66)$$

Eine gängige Bezeichnung des dynamischen Strukturfaktors ist die Feldkorrelationsfunktion:

$$F_S(q, \tau) = g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-D_S q^2 \tau) = \frac{\langle E_S(q, t) E_S^*(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t)^2 \rangle} - 1 \quad (2-67)$$

Über die Siegert-Relation kann die Feldkorrelationsfunktion $g^{(1)}(q, \tau)$ des elektrischen Feldvektors \mathbf{E} des gestreuten Lichts in die normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(q, \tau)$ umgerechnet werden, wenn ein homodynes System (Im Kapitel 2.7.1.1 folgt eine Erläuterung der Begriffe: homodyn und heterodyn) vorliegt:

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + g^{(1)}(q, \tau)^2 = \frac{\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t)^2 \rangle} \quad (2-68)$$

Der Hardware-Korrelator der dynamischen Lichtstreuapparat multipliziert den zeitabhängigen gestreuten Intensitätswert mit sich selbst nach einem Zeitintervall τ . Diese Durchschnittswerte werden über die gesamte Messzeit gemittelt. Für eine Vielzahl an τ Werten wird die intensitätsgemittelte Autokorrelationsfunktion $\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle$ berechnet. Je größer τ wird, desto stärker nimmt die Korrelation ab, die Autokorrelationsfunktion zerfällt einfach/mono-exponentiell, wenn z.B. monodisperse Systeme gemessen werden.

Für die normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion und für die Feldkorrelationsfunktion ergibt sich je ein exponentieller Zerfall mit unterschiedlichen Korrelationszeiten, einer Intensitätskorrelationszeit $\tau_{(2)}$ und einer Feldkorrelationszeit $\tau_{(1)}$. Zu diesen Zeiten entspricht die jeweilige Korrelationsfunktion e^{-1} des Ausgangswertes:

$$g^{(2)}(q, \tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{(2)}}\right) + 1 \quad (2-69)$$

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{(1)}}\right) \quad (2-70)$$

Aufgrund des quadratischen Terms der Feldkorrelationsfunktion in der Siegert-Relation ergibt sich folgendes Verhältnis zwischen Feldkorrelations- und Intensitätskorrelationszeit:

$$\tau_{(1)} = 2 \tau_{(2)} \quad (2-71)$$

Für die Bestimmung des Selbst-Diffusionskoeffizienten aus der jeweiligen Autokorrelationsfunktion ergeben sich folgende Abhängigkeiten für den homodynen Fall:

$$\tau_{(1)} = \frac{1}{D_S q^2} \quad (2-72)$$

$$\tau_{(2)} = \frac{1}{2 D_S q^2} \quad (2-73)$$

2.7.1.1 Homodyner und Heterodyner Fall

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen normierten Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen klingen von einem Wert zwei auf einen Wert eins monoton ab. Bereits in der Voreinstellung der Auswertesoftware ALV wurde der Ordinatenabschnitt um eins reduziert ($g^{(2)}(q, \tau) - 1$), so dass die erhaltenen Autokorrelationsfunktionen von 1 auf 0 abklingen (für den Fall vollständiger Kohärenz, d. h. Messung eines Wellenzugs pro Detektionseinheit).

Im homodynen Fall fluktuieren alle Streuzentren zeitabhängig innerhalb der Probe und die gesamte Streuintensität wird von ihnen emittiert, es gilt die oben beschriebene Siegert-Relation. Im homodynen Fall ist das System ergodisch, dies bedeutet, dass die zeitgemittelte Streulichtintensität $\langle I \rangle_T$ mit dem Scharmittel der Intensitäten bei ortsunterschiedlichen Messungen $\langle I \rangle_E$ identisch ist und keine statischen Streuzentren enthalten sind:

$$\langle I \rangle_T = \langle I \rangle_E = \langle I_F \rangle_E \quad (2-74)$$

Sind in der Probe statische Streuzentren vorhanden, resultiert ein fluktuierender zeitabhängiger ergodischer Streulichtanteil $\langle I_F \rangle_T$ und ein statischer zeitunabhängiger nichtergodischer Streulichtbeitrag I_S . Statische Streuzentren resultieren als Folge räumlicher Inhomogenitäten bei der Ausbildung eines Netzwerkes, z. B. unterschiedliche Netzkettenlängen zwischen den Verknüpfungspunkten. Da keine homogene räumliche Verteilung an Netzkettenlängen vorliegt, ergeben sich Bereiche hoher und niedriger Polymerkonzentration. Diese Konzentrationsunterschiede führen zu eingeschlossenen nichtfluktuierenden räumlichen Inhomogenitäten. Infolge des zeitunabhängigen Streulichtanteils der eingefrorenen Bereiche zerfällt dieser Korrelations-Anteil nicht über die Zeit:

$$\langle I \rangle_T = \langle I_F \rangle_T + I_S \quad (2-75)$$

Es ergibt sich infolge des Anteils an eingefrorenen bzw. nichtergodischen Streuzentren eine proportionale Abnahme des Ordinaten Schnittpunkts für $g^{(2)}(q, 0) - 1$. Es zerfällt ausschließlich die Korrelationsfunktion der Intensitätsfluktuationen des fluktuierenden Anteils des Streulichts.

Der messbare Anteil des Streulichtes der Autokorrelationsfunktion $\frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle_T}{\langle I(t)^2 \rangle_T}$ entspricht ausschließlich dem Beitrag der fluktuierenden Streuzentren, also von $\frac{\langle I_F(t)I_F(t+\tau) \rangle_T}{\langle I_F(t)^2 \rangle_T}$. Daher reduziert sich der Ordinaten Schnittpunkt um den Anteil an ortsabhängiger statischer Streulichtintensität I_S , welche nicht durch Autokorrelation zerfallen kann.

Proben mit einem hohen heterodynen Anteil können einen Ordinaten Schnittpunkt $\ll 1$, z.B. 0,017 aufweisen. [100]

Wie oben bereits angedeutet wurde, gilt die Siegert Relation nur für homodyne Systeme. Für partiell heterodyne Systeme ist die folgende Gleichung gültig:

$$g^{(2)}(q, \tau) = \left(\frac{2\langle I_F \rangle \langle I_S \rangle}{(\langle I_F \rangle + \langle I_S \rangle)^2} \right) g^{(1)}(q, \tau) + \left(\left(\frac{\langle I_F \rangle}{\langle I_F \rangle + \langle I_S \rangle} \right) g^{(1)}(q, \tau) \right)^2 + 1 \quad (2-76)$$

Ist $I_S = 0$, resultiert die gewöhnliche Siegert-Relation für den homodynen Fall. Handelt es sich um ein vollkommen heterodynes System, kann $\langle I_F \rangle$ vernachlässigt werden:

$$g^{(2)}(q, \tau) = \left(\frac{2\langle I_F \rangle}{\langle I_S \rangle} \right) g^{(1)}(q, \tau) + 1 = \left(\frac{2\langle I_F \rangle}{\langle I_S \rangle} \right) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{(1)}}\right) + 1 \quad (2-77)$$

Die Feld- und die Intensitätskorrelationszeit sind bei vollkommen heterodynen Systemen identisch:

$$\tau_{(2)} = \tau_{(1)} \quad (2-78)$$

Entsprechend ergibt sich für partiell-heterodyne Proben eine Korrelationszeit zwischen Feld- und Intensitätskorrelationszeit, welche es zu bestimmen gilt um den korrekten Diffusionskoeffizienten zu erhalten. Es sei an dieser Stelle auf die Literatur von Joosten und Shibayama verwiesen: [66, 101–103].

Bisher wurde die Zeitunabhängigkeit der Streulichtintensität I_S dokumentiert und die Auswirkung auf die messbaren Korrelationszeiten und den Ordinatenabschnitt behandelt. Im Folgenden geht es um die ortsabhängige Messung der Streulichtintensität, welche aufgrund der enthaltenen Inhomogenitäten eine Ortsabhängigkeit aufweisen.

Bei partiell heterodynen Proben z. B. bei nichtergodischen Systemen mit enthaltenen räumlichen Inhomogenitäten, wie chemisch vernetzten Gelen, liegen ortsabhängige Bereiche von statischen Streuzentren vor. Sie streuen den statischen Streulichtanteil I_S ab. Entsprechend dieser enthaltenen Inhomogenitäten weisen die einzelnen zeitgemittelten Messungen bei unterschiedlichen Positionen $\langle I \rangle_{T,p}$ eine große Streuung bzw. Verteilung bezogen auf die Grundgesamtheit an Messpositionen auf. Die Auftragung der zeitgemittelten Intensitäten $\langle I \rangle_{T,p}$ aufgetragen nach unterschiedlichen Messpositionen wird auch Speckle-Muster genannt, siehe Abbildung 14.

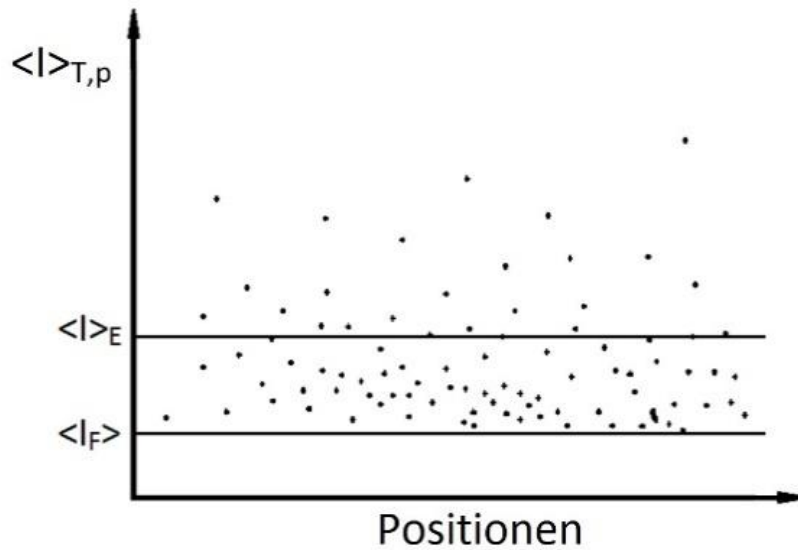


Abbildung 14: Speckle-Muster als Auftragung zeitgemittelter Intensitäten $\langle I \rangle_{T,p}$ gegen unterschiedliche Messpositionen, das Scharmittel von $\langle I \rangle_{T,p}$ ergibt $\langle I \rangle_E$ und die kleinsten Werte ergeben den fluktuierenden Streulichtanteil $\langle I_F \rangle$

Durch Mittelung der $\langle I \rangle_{T,p}$ -Speckles über alle Positionen wird das Scharmittel $\langle I \rangle_E$ erhalten. Dieser Mittelwert entspricht in Summe dem durchschnittlichen Beitrag $\langle I_S \rangle_E$ über alle Positionen plus dem ortskonstanten fluktuierenden Beitrag $\langle I_F \rangle_T$.

$$\langle I \rangle_E = \langle I_F \rangle_T + \langle I_S \rangle_E \quad (2-79)$$

Der kleinste Wert der gemessenen $\langle I \rangle_{T,p}$ -Speckle entspricht in etwa dem fluktuierenden Streulichtanteil $\langle I_F \rangle_E = \langle I_F \rangle_T = \langle I_F \rangle$.

Durch Subtraktion des fluktuierenden Anteils $\langle I_F \rangle_T$ von dem Scharmittel $\langle I \rangle_E$ kann der Anteil des statischen Streulichts $\langle I_S \rangle_E$ berechnet werden.

$$\langle I_S \rangle_E = \langle I \rangle_E - \langle I_F \rangle_T \quad (2-80)$$

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System ist bei einer Messzeit von 4 Stunden vollkommen ergodisch und weist keine statischen Bereiche bzw. räumliche Inhomogenitäten auf. Die Ergodizität beruht auf der temporären dynamischen Vernetzung durch Assoziation hydrophober Stearylmetacrylatblöcke innerhalb von Tensidmizellen. Die vermessenen Proben, zu 1% Copolymergehalt, bleiben bei allen Parametervariationen von SDS- und NaCl-Konzentration fließfähig und weisen einen regulären Ordinatenabschnitt der $g^{(2)}(q, t) - 1$ -Autokorrelationsfunktion von etwa 1 auf bei vollkommener Kohärenz.

2.7.1.2 Kohärenzfaktor

Im homodynen Fall ergibt sich für $g^{(2)}(q, t) - 1$ ein Ordinatenabschnitt von eins. Der Ordinatenabschnitt ist außerdem abhängig von der Messoptik. Wenn am Detektor lediglich ein kohärenter Wellenzug detektiert wird, liegt ein Ordinatenabschnitt von eins vor. Dies kann realisiert werden durch optische Fasern, welche exakt einen kohärenten Wellenzug detektieren. Der Vorteil von optischen Fasern ist, dass die Faser selbst einen Kohärenz-Filter darstellt, wie Ricka zeigen konnte. [104, 105] Es können Ordinatenabschnitte der Autokorrelationsfunktion von nahezu dem theoretischen Wert eins erzielt werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messsystem von ALV/CGS-3 Kompaktgoniometer der Fa. ALV-Langen in Deutschland beinhaltet eine drei-modale Faserdetektion einen Kollimator mit GRIN-Linse und dem ALV/STATIC & DYNAMIC Verstärker. Das heißt, der Faserdurchmesser wurde so gewählt, dass simultan drei voneinander unterschiedliche Wellenzüge als sogenannte Laguerre-Gauß-Strahlen erfasst werden [106]. Entsprechend ergibt sich ein theoretischer Kohärenzfaktor von $f = \frac{1}{N} = 0,33$. Dies ist der Ordinatenabschnitt, welcher unter Einbeziehung des Kohärenzfaktors bei homodynen Messungen bei den Autokorrelationsfunktionen zu erwarten ist. Entsprechend müssen alle im Abschnitt 2.7.1 und 2.7.1.1 aufgeführten Autokorrelationsfunktionen um den Kohärenzfaktor f korrigiert werden:

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + f (g^{(1)}(q, t)^2) = \left(\frac{\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t)^2 \rangle} \right) f \quad (2-81)$$

Nach [107] ist die effektive Anzahl Moden \mathcal{N} etwas kleiner als die durch die Faser geleitete Anzahl an Moden N . Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an ergodischen Proben wurden Ordinatenabschnitte zwischen 0,4 - 0,43 gemessen.

2.7.1.3 Kontrastfaktor (zur Bestimmung der streuenden Spezies) [99]

An dieser Stelle wird erörtert, welche Spezies den Streuvorgang verursacht. Möglich wäre eine Streuung der SDS-Mizellen oder ein Streuprozess an der Copolymerstruktur.

Die Streukraft b^2 eines einzelnen im Lösungsmittel gelösten diffundierenden Streuzentrums ist abhängig vom Unterschied der Polarisierbarkeit ($\Delta\alpha$) des Partikels (Streuzentrums) (α) und der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels (α_0). Die Polarisierbarkeit wird bestimmt durch den Brechungsindexunterschied der entsprechenden Komponenten.

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0 = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{4\pi N/V} = \frac{n_D^2 - n_{D,0}^2}{4\pi N/V} = \frac{n_D^2 - n_{D,0}^2}{4\pi n} \quad (2-82)$$

Die Streukraft b^2 , wird auch als Kontrastfaktor K über das Brechungsindexinkrement ausgedrückt:

$$b^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} n_{D,0}^2 \left(\frac{\partial n_D}{\partial c} \right)^2 = K \text{ in } cm^2 g^{-2} Mol \quad (2-83)$$

Vereinfachend entspricht das Brechungsindexinkrement folgendem Zusammenhang:

$$\left(\frac{\partial n_D}{\partial c}\right) \cong \frac{n_D - n_{D,0}}{c} \quad (2-84)$$

Daher resultiert ein größerer Kontrastfaktor, je stärker die Brechungsindices von Lösungsmittel und dem gelösten Stoff voneinander abweichen und je kleiner die Wellenlänge des anregenden Lichts ist.

Die gemessene Intensität I ist proportional zum Kontrastfaktor $b^2 = K$:

$$I \sim b^2 \quad (2-85)$$

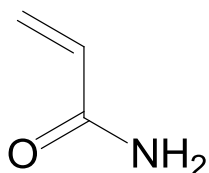
Aufgrund der stärkeren Abweichungen der Brechungsindices von Wasser und Acrylamid (bzw. Stearylmetacrylat) kann SDS aufgrund geringerer Kontrastbildung als Ursache der DLS-Moden ausgeschlossen werden.

3 Experimentelles

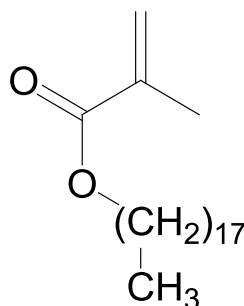
3.1 Verwendete Chemikalien

Acrylamid (AM, Merck), Stearylmethacrylat (SM, Fluka) bestehend aus 65% n-Octadecylmethacrylat und 35% n-Hexadecylmethacrylat, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TEMED, Sigma) und Ammoniumperoxodisulfat (APS, Sigma) wurden ohne Aufreinigungsschritte direkt für die mizellare Copolymerisation verwendet.

Comonomere:

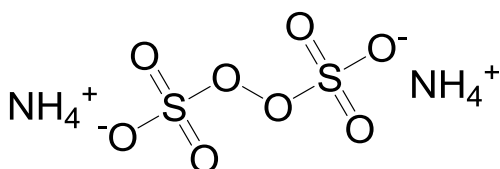


Acrylamid (AM)

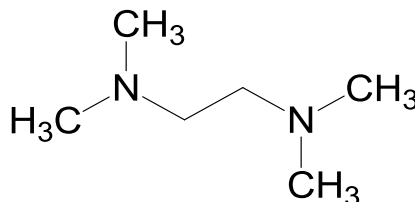


Stearylmethacrylat (SM)

Initiatorsystem:

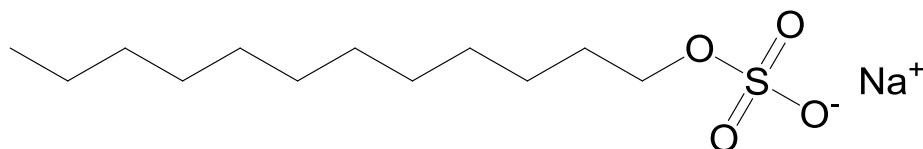


Ammoniumperoxodisulfat (APS)



(TEMED)

Mizellbildner:



Natriumdodecylsulfat (SDS)

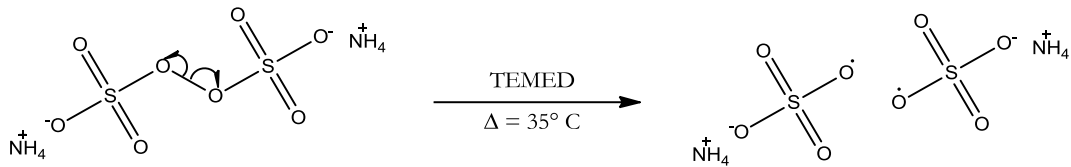
Zur Mizellbildung wurde das Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS, Merck) und Kochsalz (NaCl, Merck) verwendet.

3.2 Synthese

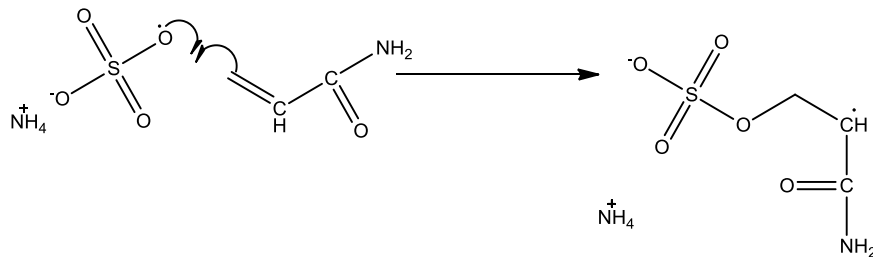
Die Hydrogele wurden durch eine spezielle Form der radikalischen Polymerisation der mizellaren Copolymerisation von Acrylamid mit Stearylmethacrylat bei 35 °C erhalten. Die Copolymergehalte wurden eingestellt auf Werte zwischen 5 – 15 Gewichtsprozent. Jedes in dieser Arbeit diskutierte Hydrogel wird in einem Medium aus 243 mM SDS und 800 mM NaCl hergestellt, welches über ein Wasserbad mittels Magnetrührer und Thermostat auf 35 °C temperiert wurde. Unter heftigem Rühren erfolgt die Zugabe des hydrophoben Monomers SM zwischen 1-6 mol-% bezogen auf die Gesamtpolymerkonzentration. Es empfiehlt sich die nötige Kleinste Menge an SM mit einer Spritze hinzu zu geben, durch Rückwägen der tarierten Spritze, lässt sich die benötigte Masse genau dosieren. Nach 2,5 Stunden ist das SM innerhalb der SDS-Mizellen solvatisiert, die Lösung erscheint klar. Während dieser Zeit ist das Reaktionsgefäß mit Parafilm verschlossen. Entsprechende Verluste durch verschlepptes Kondenswasser werden durch Rückwägen des Parafilms festgestellt und evtl. nachdosiert. Das zweite wasserlösliche Monomer Acrylamid wird anschließend unter heftigem Rühren hinzugegeben und eine halbe Stunde gelöst. Um eine Kontamination mit Staub zu vermeiden wurde ein Überschuss an Sol hergestellt. Durch wiederholtes Filtern (durch einen 0,45 µm Spritzenfilter) des Sols aus einem tarierten Schraubdeckelgläschen, können eventuelle Staubkontaminationen entfernt werden. Anhand der Tarierung können Solreste des Spülvorgangs bei der Einwaage des Sols in das Schraubdeckelgläschen mitberücksichtigt werden. Es erfolgte die Initiation mit Ammoniumperoxodisulfat APS und dem Katalysator TEMED, für die eingewogene Menge Sol. Unter heftigem Rühren wird das initiierte Sol in 1 mL Spritzen aufgezogen mit einem Spritzenverschluss verschlossen. Die Spritzen werden in ein Wasserbad gegeben und über Nacht bei 35° C gelagert. Zur Überwachung der Vernetzungscopolymerisation wurde eine kleine Menge initiiertes Sol bei 35° C im Rheometer zeitabhängig bei 1 Hz und 5 % Deformation gemessen. Für die weiteren Experimente, wie dynamisch mechanische Messungen und DLS wurden die Gele entsprechend verdünnt, um ein breites Spektrum an Salz und Tensidgehalten einzustellen. Es wurde als Alternative zu Quellversuchen zur Konzentrationsmodifikation die Verdünnung gewählt, da die Wahrscheinlichkeit besteht, dass anteilig Copolymer in das Quellmedium übergeht und die anschließenden Messungen dadurch verfälscht werden. Zudem sind die 1%igen Lösungen leichter handhab- und messbar als reequilibrierte Gele nach der Quellung.

3.2.1 Reaktionen der Copolymerisation:

Initiatorsplaltung und Initiation

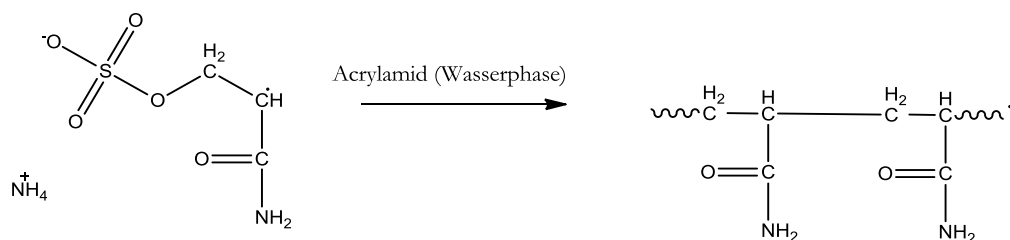


Die homolytische Bindungsspaltung von APS erfolgt durch Zugabe des Katalysators TEMED effektiv bei 35 °C.

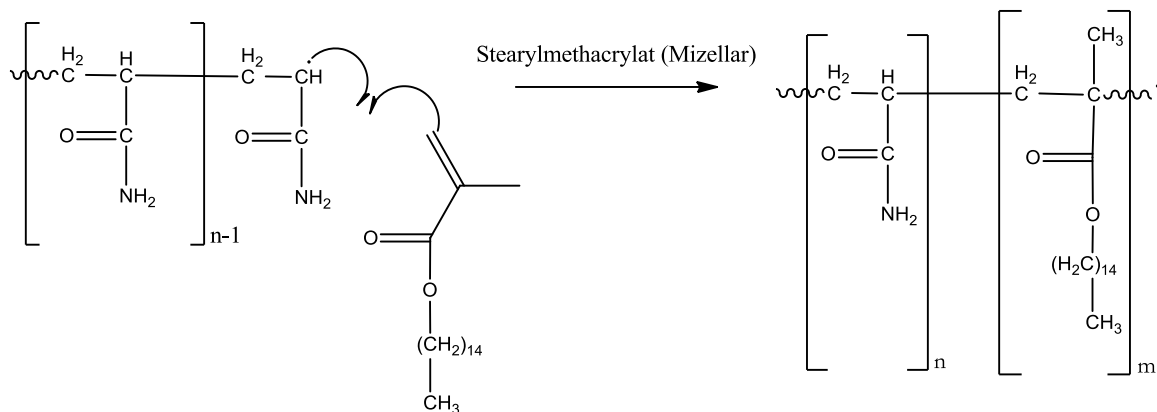


Die Sulfatradikale attackieren die Vinylgruppe des Acrylamids, das Radikal wird durch Bindungsbildung auf das Acrylamid übertragen und ein neues Radikalkettenende entsteht. Das Radikal-Kettenende kann je nach Umgebung im wässrigen Medium Acrylamid und innerhalb von Mizellen Stearylmetacrylat addieren.

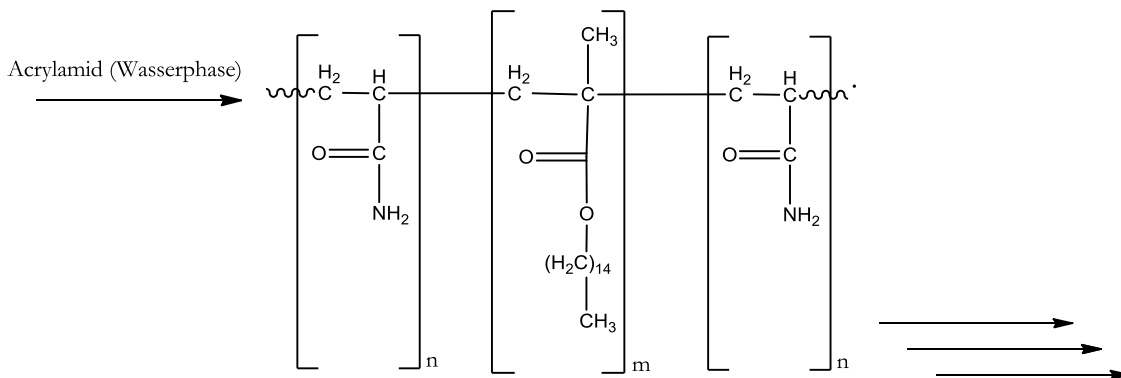
Kettenwachstum (Propagation) in der Wasserphase:



Kettenwachstum (Propagation) in der Mizelle:



Das Kettenwachstum in unterschiedlichen Milieus resultiert in einem blockartigen Aufbau von Acrylamidrückgrat und Stearylmetacrylatblöcken des Copolymers:



Die Polymerisationsgrade der Polyacrylamid- und Polystearylmethacrylatsegmente n und m in den dargestellten Reaktionsgleichungen sind keine exakten Zahlenwerte. Es handelt sich um unbekannte statistische Mittelwerte, die von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalkettenendes im mizellaren und wässrigen Milieu abhängig sind.

Bei schwach solvophoben Monomeren kommt es zu einer Abnahme der durchschnittlichen hydrophoben Blocklänge mit dem Umsatz, da die solvophoben Monomere die Mizelle verlassen können, wenn ein umsatzbedingter Konzentrationsgradient entstehen sollte.[74, 108] Von dem Umsatz unabhängige einheitliche Blocklängen können erzielt werden durch disubstituierte Monomere, die eine geringere Polarität als monosubstituierte Acrylamide aufweisen.[74] Die in der Quelle [74] verwendeten disubstituierten Acrylamide Methylhexylacrylamid und Dihexylacrylamid

weisen geringere ClogP-Werte von 2,48 und 5,12 auf als das in dieser Arbeit verwendete Stearylmetacrylat (SM) von 6,08. Der ClogP-Wert ist das Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis. Bei einem Wert von 6,08 befindet sich ein Anteil von $(8,32 \cdot 10^{-7})$ SM in der Wasserphase. SM ist somit unpolarer als die disubstituierten Vertreter, entsprechend ist eine Blocklängenvarianz mit dem Umsatz nicht zu erwarten. Die ClogP-Werte wurden bestimmt mit der Software ChemBioDraw-Ultra Version 12 von CambridgeSoft und unterliegen einer maximalen Standardabweichung von 0,43 - 0,83 log(p)-Einheiten. [109]

3.2.2 Hergestellte Proben

Es wurden folgende Gele hergestellt (eingewogene Massen beziehen sich auf 100 mL Sol):

Tabelle 2: Hergestellte Copolymergele, Einwaage (EW)

<i>Probe</i>	<i>Polymergehalt in %</i>	<i>EW(AM) [g]</i>	<i>EW(SM) [g]</i>	<i>mol% AM</i>	<i>mol% SM</i>	<i>EW(SDS) [g], EW(NaCl) [g]</i>
5/2-5-243/800	5	4,57	0,43	98	2	7; 4,675
7,5/2-7,5-243/800	7,5	6,855	0,645	98	2	7; 4,675
10/2-10-243/800	10	9,14	0,86	98	2	7; 4,675
15/2-15-243/800	15	13,71	1,29	98	2	7; 4,675
7,5/4-7,5-243/800	8,15	6,855	1,29	96	4	7; 4,675
5/6-5-243/800	5,86	4,57	1,29	94	6	7; 4,675
5/4-5-243/800	5,43	4,57	0,86	96	4	7; 4,675
10/1-10-243/800	9,57	9,14	0,43	99	1	7; 4,675

Die erste Stelle der Probenbezeichnung steht für den Polymergehalt des Gels in Prozent nach der Herstellung, die zweite Stelle gibt den Anteil SM als Mol-% bezogen auf AM an. Die dritte Stelle gibt den Polymergehalt der Verdünnung des Gels an. Die vorletzte Stelle ist die Stoffmenge an SDS in mM. Die letzte Stelle ist die Konzentration von NaCl in mM. In Tabelle 3 sind die verdünnten Proben aufgelistet:

Tabelle 3: Hergestellte Copolymerlösungen mit definierten SDS- und NaCl-Konzentrationen und Copolymergehalten

<i>Probe</i> Copo%/mol%SM- Copo_Verd%- SDS[mM]/NaCl[mM]	<i>Polymergehalt in Verdünnung %</i>	<i>SDS-Gehalt bezogen auf Synthesewerte</i>	<i>NaCl-Gehalt bezogen auf Synthesewerte</i>
5/2-1-049/160	1	20%	20%
5/2-1-061/440	1	25%	55%
5/2-1-061/584	1	25%	73%
5/2-1-061/728	1	25%	91%
5/2-1-061/872	1	25%	109%
5/2-1-061/912	1	25%	114%
5/2-1-068/224	1	28%	28%
5/2-1-087/288	1	36%	36%

Experimentelles

Probe Copo%/mol%SM- Copo_Verd%- SDS[mM]/NaCl[mM]	Polymergehalt in Verdünnung %	SDS-Gehalt bezogen auf Synthesewerte	NaCl-Gehalt bezogen auf Synthesewerte
5/2-1-107/352	1	44%	44%
5/2-1-126/416	1	52%	52%
5/2-1-146/480	1	60%	60%
5/2-1-165/544	1	68%	68%
5/2-1-177/296	1	73%	37%
5/2-1-177/440	1	73%	55%
5/2-1-177/584	1	73%	73%
5/2-1-177/728	1	73%	91%
5/2-1-177/872	1	73%	109%
5/2-1-184/608	1	76%	76%
5/2-1-204/672	1	84%	84%
5/2-1-223/736	1	92%	92%
5/2-1-243/800	1	100%	100%
5/4-1-061/440	1	25%	55%
5/4-1-061/584	1	25%	73%
5/4-1-061/728	1	25%	91%
5/4-1-177/440	1	73%	55%
5/4-1-177/584	1	73%	73%
5/4-1-177/728	1	73%	91%
5/6-1-061/440	1	25%	55%
5/6-1-061/584	1	25%	73%
5/6-1-061/728	1	25%	91%
5/6-1-177/440	1	73%	55%
5/6-1-177/584	1	73%	73%
5/6-1-177/728	1	73%	91%
7,5/2-1-061/440	1	25%	55%
7,5/2-1-061/584	1	25%	73%
7,5/2-1-061/728	1	25%	91%
7,5/2-1-177/440	1	73%	55%
7,5/2-1-177/584	1	73%	73%
7,5/2-1-177/728	1	73%	91%
7,5/4-1-061/440	1	25%	55%
7,5/4-1-061/584	1	25%	73%
7,5/4-1-061/728	1	25%	91%
7,5/4-1-177/440	1	73%	55%
7,5/4-1-177/584	1	73%	73%
7,5/4-1-177/728	1	73%	91%
10/2-1-046/152	1	19%	19%
10/2-1-061/440	1	25%	55%
10/2-1-061/584	1	25%	73%
10/2-1-061/728	1	25%	91%
10/2-1-061/872	1	25%	109%
10/2-1-068/224	1	28%	28%
10/2-1-090/296	1	37%	37%
10/2-1-112/368	1	46%	46%
10/2-1-133/440	1	55%	55%
10/2-1-155/511	1	64%	64%
10/2-1-199/657	1	82%	82%
10/2-1-222/731	1	91%	91%
10/2-1-243/800	1	100%	100%

Probe Copo%/mol%SM- Copo_Verd%- SDS[mM]/NaCl[mM]	Polymergehalt in Verdünnung ‰	SDS-Gehalt bezogen auf Synthesewerte	NaCl-Gehalt bezogen auf Synthesewerte
10/2-1-177/440	1	73%	55%
10/2-1-177/584	1	73%	73%
10/2-1-177/728	1	73%	91%
10/2-1-177/872	1	73%	109%
15/2-1-016/053	1	7%	7%
15/2-1-039/128	1	16%	16%
15/2-1-061/440	1	25%	55%
15/2-1-061/584	1	25%	73%
15/2-1-061/728	1	25%	55%
15/2-1-084/278	1	35%	35%
15/2-1,3-084/278	1,3	35%	35%
15/2-2,6-084/278	2,6	35%	35%
15/2-2,6-084/278	5,2	35%	35%
15/2-1-129/426	1	53%	53%
15/2-1-177/440	1	73%	55%
15/2-1-177/584	1	73%	73%
15/2-2,7-177/584	2,7	73%	73%
15/2-2,7-177/584	5,4	73%	73%
15/2-1-177/728	1	73%	91%
15/2-1-177/872	1	73%	109%
15/2-1-221/728	1	91%	91%
15/2-1-243/800	1	100%	100%

3.3 Rheologie

3.3.1 Messbedingungen oszillatorische Messung und Viskosimetrie

Zur Messung der dynamischen Moduln wurde ein Bohlin-Gemini 150 - CVO Rheometer von Malvern-Instruments mit Kegel-Platte-Aufbau verwendet. Der Kegel hatte einen Durchmesser von 40 mm und einen Kegelwinkel von 4° . Die Platte enthält ein Wasser-gekühltes Peltier-Element mit computergestützter Einstellmöglichkeit der Temperatur. Der Kegel kann ebenfalls computergestützt in kontinuierliche Rotation oder oszillative Bewegung beliebiger Betriebsarten wie Rampen und Frequenzvariation versetzt werden (kenntlich gemacht in Abbildung 15 anhand der Pfeildarstellung). Während der Messung wird eine Lösemittelfalle verwendet, um Artefakte in den Messungen durch ein Verdunsten des Wassers zu minimieren. Die Spaltfugen der Lösemittelfalle wurden mit Silikonöl benetzt, um die Dichtigkeit der Falle zu optimieren.

Gelierungsmessungen an initiierten Sol-Lösungen wurden bei 1Hz und 35°C bis zur Ausbildung eines zeitunabhängigen Plateaus von G^* durchgeführt.

Frequenz-Sweeps an unverdünnten Gelen und 1%-igen Verdünnungen der Gele wurden zwischen 0,001 – 100 Hz bei 25°C und 35°C gemessen, alle Messungen wurden mit einer Deformationen von 0,05 (5%) ausgeführt.

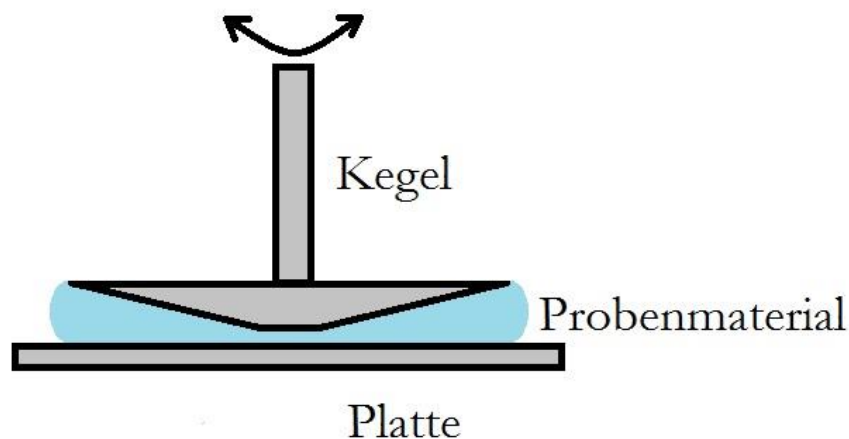


Abbildung 15: apparativer Aufbau eines Kegel-Platte-Rheometers (ohne Lösemittelfalle)

Viskositätsmessungen wurden an demselben Aufbau zwischen 25°C und 55°C an unterschiedlichen Proben durch Scherratenvariation je Zeiteinheit gemessen, diese betrug für alle Messungen 180 Sekunden für 6,5 Dekaden (Scherrate von 0,0001-500/s - 1,1 Messungen pro Sekunde).

3.3.2 Dynamisch mechanische Messung

Ein Ergebnis der dynamisch mechanischen Messung ist die Auftragung der Moduln G' und G'' in Pascal gegen die Kreisfrequenz ω in rad/s. Ein charakteristisches Beispiel ist in Abbildung 16 dargestellt.

Der Schnittpunkt aus Speichermodul G' und Verlustmodul G'' entspricht der terminalen Relaxationsfrequenz ω_{MM} und kennzeichnet den Fließübergang der Probe, die inverse Kreisfrequenz ist die terminale Relaxationszeit τ_{MM} , siehe ω_{MM} bei 7,5 rad/s in Abbildung 16. Anhand der Relaxationsfrequenz ω_{MM} an dem Schnittpunkt von G' und G'' wurden für alle Proben im Rahmen dieser Arbeit die entsprechenden terminalen Relaxationszeiten τ_{MM} erhalten. Liegt eine Verteilung von Relaxationen vor, dann liegt entsprechend am Fließübergang die terminale Relaxation vor. Für den assoziativen Rouse-Typ ergibt sich z.B. statt einer terminalen Relaxationsfrequenz bei $1/\tau_{MM}$ ein Relaxationsbereich in dem G' und G'' kongruent sind. Dieser Relaxationsbereich wird dann mit $1/\tau_A$ bis $1/\tau_x$ deklariert; $1/\tau_A$ ist dann die terminale Relaxationsfrequenz, vergleiche mit Abschnitt 2.3.1.2. $1/\tau_x$ wird dann wie $1/\tau_{MM}$ behandelt und $1/\tau_A$ wird nicht für die Relaxationszeitermittlung verwendet, siehe zum besseren Verständnis $1/\tau_A$ in Abbildung 4 (links).

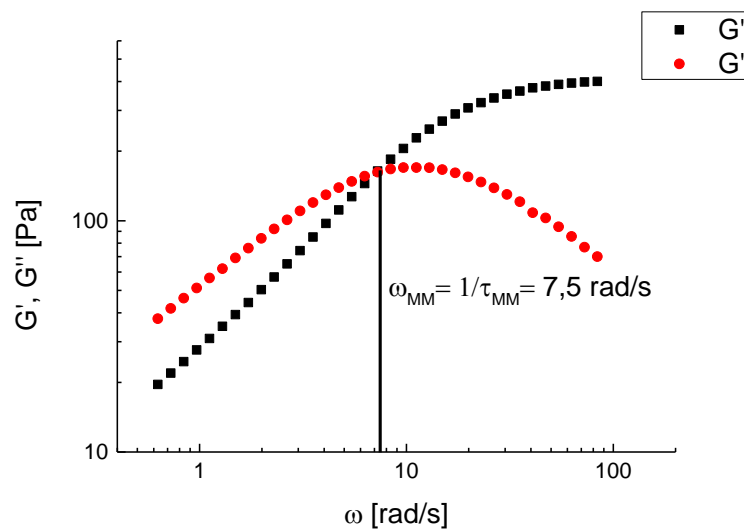


Abbildung 16: Dynamisch mechanische Moduln G' und G'' aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω von Probe 15/2-1-177/872 und 25 °C. Die Linie deutet die generelle Messwerterfassung von $1/\tau_{MM}$ und G_0 an allen gemessenen Proben an.

Der Modul G' bei hoher Frequenz entspricht dem Plateauwert G_0 . Da es sich um ein physikalisch vernetztes System handelt, stellt sich kein idealer frequenzunabhängiger Plateauwert ein sondern es ergibt sich eine flache Steigung. Oft lässt sich dieser Wert nicht mit einer hinreichenden Genauigkeit direkt aus den Messwerten bestimmen, daher wurden die G_0 Werte durch einen Funktions-Fit erhalten. Zur besseren Reproduzierbarkeit wurde ein modifiziertes Maxwell-Modell an die Messwerte angepasst. Der Fit wird im folgenden Abschnitt 3.3.3 beschrieben.

Die Relaxationszeit, der Modul G' bei hohen Frequenzen und die Frequenzabhängigkeiten der Module sind abhängig von den variierten Parametern der NaCl-Konzentration und der SDS-Konzentration in der Probe. Ebenso ist die Konzentration des Polymers eine Einflussgröße die sich auf die oben vorgestellten Kennwerte der dynamisch-mechanischen Messung auswirkt. Eine Erhöhung des Polymergehaltes erhöht zum Beispiel die Konzentration an Netzketten und G_0 steigt. Die Konzentrationserhöhung wirkt sich z. B. am Sol-Gel-Übergang auf die Form der G' -, G'' -Kurven und die Relaxationsfrequenz aus. Es ist möglich über eine gesteigerte Polymerkonzentration Verschlaufungen in der Probe hervorzurufen, welche den Fließübergang komplett aufheben und zu einem viskoelastischen Festkörperverhalten führen. Die Konzentration an verfügbaren hydrophoben Blöcken die an Vernetzungen beteiligt sind kann über den SDS und NaCl-Gehalt eingestellt werden. Die SM-Blocklänge und die Anzahl verfügbarer SM-Blöcke definieren und dominieren hauptsächlich den Verlauf der dynamischen Moduln als viskoelastische Flüssigkeit, wenn Proben unterhalb der Verschlaufungskonzentration betrachtet werden.

3.3.3 Fit an modifiziertes Maxwell-Modell

Durch Fitten der Messwerte an die Funktion

$$G^* = \frac{G_0 \cdot i(\omega\tau_1)^\beta}{1 + i(\omega\tau_1)^\beta} \quad (3-1)$$

wird eine einzelne Relaxationszeit τ_1 und der Plateaumodul G_0 erhalten. Da die frequenzabhängigen Moduln vom Maxwell-Modell abweichen ($G' \sim \omega^2$ und $G'' \sim \omega$) abweichen, wird ein Exponent β verwendet der diese Abweichung vom Maxwell-Verhalten kompensiert. Der Exponent wurde für die Anpassung eingegrenzt zwischen 0 und 1, typische Werte liegen bei 0,75.

In vielen Fällen ist die Probe fluide und dem gemessenen Wert für G' bei hohen Kreisfrequenzen G_0 kann nicht vertraut werden, weil der Plateaubereich außerhalb des Messbereichs liegt. Bei hohen Kreisfrequenzen verläuft die Anpassung der Fit-Funktion an die G' -Messwerte ohne signifikante Abweichungen, daher wurden alle Plateaumoduln G_0 aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit aus den Fit-Funktionen erhalten.

Im Gegensatz dazu weichen die Abschnitte der Fit-Funktionen bei niedrigen Kreisfrequenzen stark von den G' - und G'' -Messwerten ab, dies betrifft auch den Fließübergang und es resultieren falsche Werte für τ_1 und dem Spreitungsexponenten β . Aufgrund des großen Fehlers im niedrigen Kreisfrequenzbereich können gefittete Relaxationszeiten τ_1 nicht verwendet werden.

Abbildung 17 zeigt die Abweichung unterhalb des Plateaubereichs von den Proben 5/2-1-049/160 und 5/2-1-068/224 25 °C.

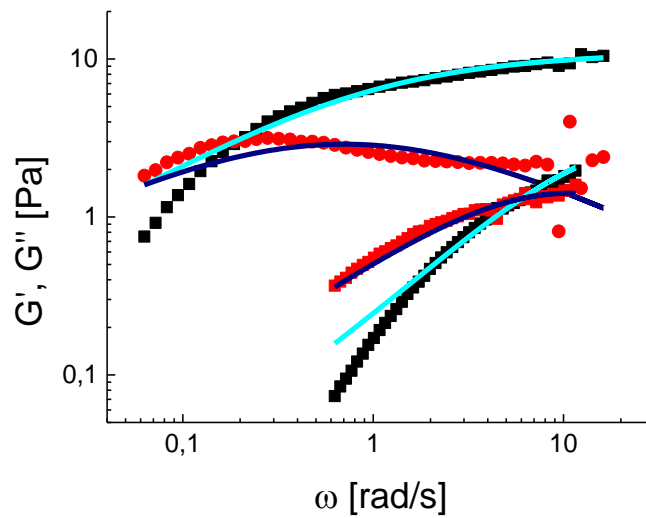


Abbildung 17: Fit (Linien) an Messwerte dynamischer Moduln G' (schwarze Symbole) und G'' (rote Symbole) von 5/2-1-49/160 (oben) und von 5/2-1-68/224 (unten), gemessen jeweils bei 25 °C aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω . Anpassung der Fits im niedrigen Kreisfrequenzbereich ist unzureichend.

3.4 Dynamische Lichtstreuung

3.4.1 Messbedingungen

Es wurde ein ALV/CGS-3 Kompaktgoniometer des Herstellers ALV, Langen verwendet. Der anregende Laserstrahl eines He-Ne-Lasers hat eine Wellenlänge von $\lambda = 633$ nm. Das Gerät ist ausgestattet mit einer vertikal-translatorisch und rotatorisch betriebenen Küvettenhalterung (CRTU-Einheit). Die Detektion des Streulichts erfolgt durch eine 3-modale optische Faser. Der y-Achsenabschnitt (Kohärenzfaktor) der zeitgemittelten Intensitätsautokorrelationsfunktion ist daher in etwa 0,33. Die Messzeit beträgt pro Messwinkel 14400 s (4h) bei 25° oder 35 °C. Das Toluolbad wird entsprechend mit einem Thermostat auf die gewünschte Betriebstemperatur eingestellt. Die Proben wurden vor der Messung mindestens 1h bei der gewünschten Messtemperatur gelagert. Jede Probe wurde jeweils bei den Winkeln 50°, 70°, 90°, 110° und 130° gemessen, um die Winkelabhängigkeit der Prozesse zu bestimmen.

3.4.2 Bestimmung der Winkelabhängigkeit aus der numerisch abgeleiteten der Autokorrelationskurve - Verteilungsfunktion

Jede Autokorrelationskurve $g(t) = g^{(2)}(q, t) - 1$ wird bei einem charakteristischen Streuwinkel gemessen. Das Ausmaß in welchem sich die beobachtete Mode auf der Zeitachse in Abhängigkeit des Detektorwinkels verschiebt wird als Winkelabhängigkeit oder q -Abhängigkeit bezeichnet und gibt Aufschluss über die Art und Natur des zugrundeliegenden Prozesses. Diffusive Streuobjekte (Emittenten) die z.B. dem Materietransport Brownscher Molekularbewegung unterliegen weisen eine

Winkelabhängigkeit der Relaxationszeit von q^{-2} auf ($1/\tau \sim q^2$), der Exponent z von q^z zeigt das Ausmaß der Winkelabhängigkeit an. Prozesse die nicht abhängig sind vom Materietransport, weisen keine Winkelabhängigkeit auf, sie erscheinen bei allen Detektorwinkeln zu immer derselben Zeit, z ist dann 0.

Um aus der Autokorrelationsfunktion die verschiedenen Relaxationsmoden zu ermitteln, bildet man die 1. Ableitung dieser Funktion, die $-dg(t)/d\log(t)$ -Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten. Maximale Steigungen von $g(t)$ entsprechen dann den Peakmaxima und resultieren als Relaxationszeit τ des entsprechenden Prozesses bzw. als Relaxationsrate $\Gamma = \frac{1}{\tau}$.

Die Autokorrelationsfunktion $g(t)$ wird zunächst mit dem höchsten Zahlenwert normiert, es resultieren gemäß dem zeitlichen Abklingverhalten sukzessive kleinere Zahlenwerte als 1. Anschließend erfolgt eine numerische Ableitung von $g(t)$. Hierzu wird sukzessive folgende Rechenoperation über immer drei aufeinanderfolgende Messwerte durchgeführt:

$$-\frac{dg(t)}{d\log(t)} = \frac{g_{t_1} - g_{t_3}}{\log(t_3) - \log(t_1)} \quad (3-2)$$

das Ergebnis dieser Beispielgleichung entspricht der Steigung aus den zwei Punkten g_{t_1} und g_{t_3} zur Zeit t_2 .

Die im DLS-ALV-Softwarepaket enthaltene CONTIN®-Methode als Alternative zu der hier durchgeführten Ableitung führt zu nichtreproduzierbaren Ergebnissen, sie weisen eine Vielzahl an Artefakt-Relaxationsmoden auf.

In Abbildung 18 ist die Ableitung von $g(t)$ dargestellt, die unterschiedlichen $-dg(t)/d\log(t)$ -Verteilungsfunktionen entsprechen den Winkeln 50° , 70° , 90° , 110° und 130° :

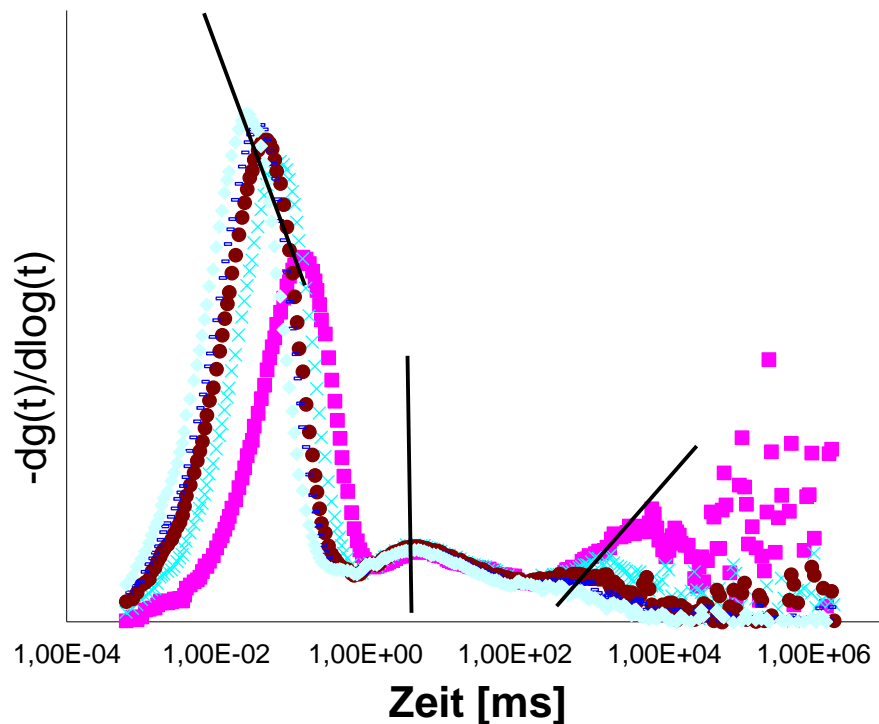


Abbildung 18: $-dg(t)/d\log(t)$ ist die Verteilungsfunktion die sich aus unterschiedlichen Relaxationsmoden zusammensetzt, es sind Verteilungsfunktionen für fünf unterschiedliche Winkel dargestellt, eingezeichnete Linien kennzeichnen q-abhängige und q-unabhängige Prozesse: der schnelle und langsame Prozess sind q-abhängig, der mittlere Prozess ist q-unabhängig. 15/2-1-243/800 bei 35° C.

Typischerweise lassen sich 3 Moden identifizieren. Der schnelle Prozess (links) und der langsame Prozess (rechts) sind winkelabhängig, siehe Abbildung 18. Der schnelle Prozess weist diffusives Verhalten auf. Der mittlere Prozess ist in Abhängigkeit des eingestellten Milieus entweder nicht vorhanden, winkelabhängig oder nicht winkelabhängig. In manchen Fällen sind der mittlere und der langsame Prozess übereinander verschmiert und erscheinen in der Verteilungsfunktion als bimodaler oder verbreiteter Peak. Der langsame Prozess ist diffusiv oder weist eine größere Winkelabhängigkeit als $z = -2$ auf. Es wurden Exponenten von q^z bis $z = -5$ gemessen.

3.4.3 Bestimmung der q-Abhängigkeit (Winkelabhängigkeit)

Durch doppeltlogarithmische Auftragung von τ gegen q ergibt sich der Exponent z von q aus der Steigung dieser kann als Maß für die Winkelabhängigkeit aufgefasst werden, als Beispiel in Abbildung 19 zu 2,194; welches einem typischen diffusiven Wert für die q-Abhängigkeit des schnellen Prozesses entspricht:

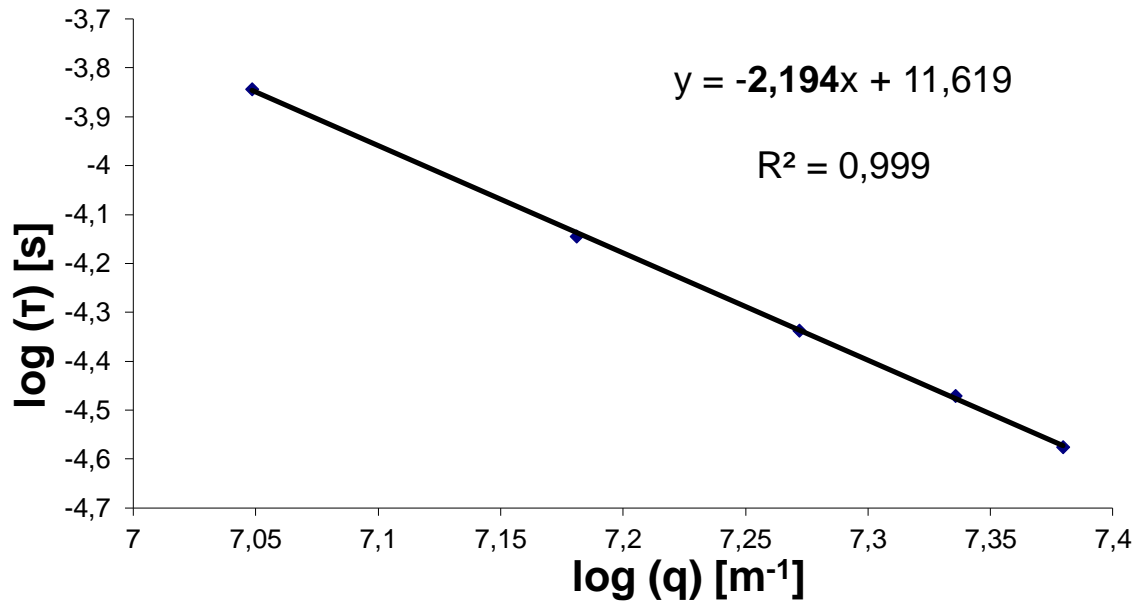


Abbildung 19: $\log(\tau)$ gegen $\log(q)$ ergibt als Steigung die q -Abhängigkeit z des Streuprozesses, hier dargestellt für einen diffusiven Prozess $q^{2,194}$.

3.4.4 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Sofern der Prozess diffusiv ist, ergibt sich aus der Steigung von der Zerfallsrate $\frac{1}{\tau}$ gegen $2q^2$ der translatorische Diffusionskoeffizient D_{trans} . Verläuft die Gerade nicht durch den Koordinatenursprung und schneidet die y -Achse, ist dies ein Hinweis für einen nicht-diffusiven-Prozess. Im Falle eines y -Achsenabschnitt lässt sich aus dem y -Achsenabschnitt ein Rotationsdiffusionskoeffizient ermitteln. Bei Zimm-Moden würde man ebenfalls eine nichtdiffusive Winkelabhängigkeit der Relaxationszeitsrate von q^3 des schnellen Prozesses detektieren, Zimm-Moden werden eher bei hohen q -Werten bei Neutronenstreuexperimenten an hochgeordneten Netzwerken beobachtet, wenn nichtkollektive Diffusionen vorliegen.[44]

Über die Beziehung:

$$D_{trans} = \frac{\Gamma}{2q^2}, \left(\Gamma = \frac{1}{\tau} \right) \quad (3-3)$$

ergibt der translatorische Diffusionskoeffizient in der Abbildung 22 aus der Geradensteigung $2,19 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s}$.

Man spricht von einem translatorischen Diffusionskoeffizient wenn Polymergehalte unter der Verschlaufungskonzentration vorliegen.

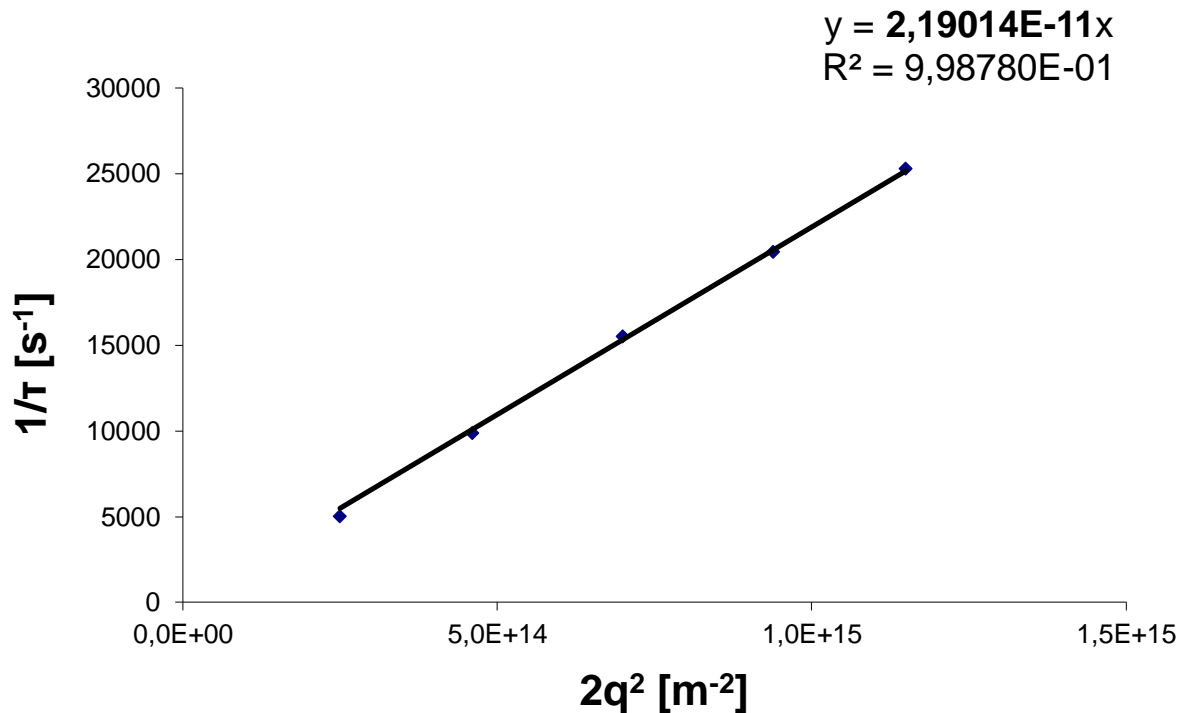


Abbildung 20: Die Steigung von der Zerfallsrate $\Gamma = 1/\tau$ gegen $2q^2$ ergibt den Diffusionskoeffizienten D

Die Messwerte der Auftragungen $\frac{1}{\tau}$ gegen $2q^2$ ergeben für den schnellen Prozess eine lineare Abhängigkeit und die lineare Regression verläuft stets durch den Koordinatenursprung. Bei dem langsamen Prozess werden teilweise höhere z-Werte als 2 erzielt, daher ergibt sich ein nichtlinearer Verlauf für die Auftragung von $\frac{1}{\tau}$ gegen $2q^2$. Auch erfolgte in diesen Fällen eine lineare Regression mit Verlauf durch den Koordinatenursprung, um den Diffusionskoeffizienten zu erhalten.

3.4.5 Bestimmung der Korrelationslänge ξ

Anhand des translatorischen Diffusionskoeffizienten für den schnellen Prozess, lässt sich über die *Stokes-Einstein* Gleichung eine Korrelationslänge berechnen, die in chemisch vernetzten Systemen der durchschnittlichen Netzkettlänge entspricht:

$$\xi = \frac{k_B T}{6\pi\eta \cdot D_{trans}} \quad (3-4)$$

Der schnelle Prozess entspricht der kooperativen Diffusion von Netzketten. Im Verlauf der polymerisierenden Vernetzungsreaktion werden die durchschnittlichen Netzkettlängen zwischen den Verknüpfungen immer kürzer. Die Zeit für den Prozess der kooperativen Diffusion ist analog dazu auch immer kürzer, es werden hohe Werte für den Diffusionskoeffizienten erzielt. Nach Gleichung (3-4) ist die Korrelationslänge umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten. Es resultieren mit dem Reaktionsfortschritt bzw. dem Umsatz in einem chemisch vernetzenden System sukzessive kleinere Korrelationslängen.

Vereinfachend wird angenommen, dass in dem vorliegenden komplexen System die Viskosität η des Lösungsmittels Wasser gilt. Im Abschnitt 7 wird auf den Einfluss der lokalen Viskosität eingegangen.

4 Rheologie-Ergebnisse

4.1 Identifikation des Konzentrationsbereichs

An dieser Stelle wird erörtert, welches Verdünnungsregime bei 1 % Copolymer enthaltenen Lösungen vorliegt. Es ist von Interesse, den Konzentrationsbereich zu bestimmen, um festzustellen ob halbverdünnte unverschlaufte Lösungen mit Rouse-dominierte Dynamik oder ob halbverdünnte verschlaufte Lösungen mit Reptations-dominierte Dynamik vorliegen, vergleiche Abschnitt 2.2.1.

Es ist sinnvoll die Konzentrationsbereiche an den Proben mit den längsten relativen SM-Blöcken und entsprechend den höchsten Verdickungseigenschaften zu bestimmen. Hierzu wurde die Copolymerkonzentrations-abhängige (x) Nullviskosität an 15/2-x-83/270 (blau) und 15/2-x-173/580 (rosa) -Proben gemessen, siehe Abbildung 21.

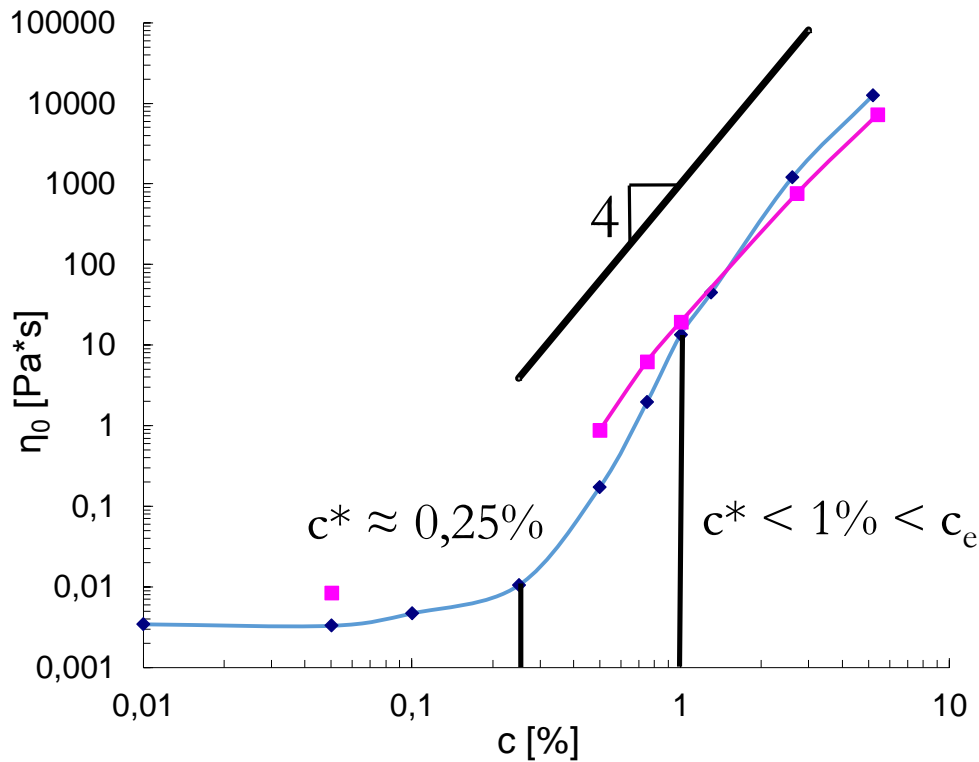


Abbildung 21: Nullviskosität (η_0) aufgetragen gegen die Copolymerkonzentration (c), 15/2-x-83/270 (blau) und 15/2-x-173/580 (rosa)

Abbildung 21 zeigt, dass eine moderate Abhängigkeit der Nullviskosität von der Polymerkonzentration bis etwa 0,25 % vorliegt. Die Abhängigkeit der Nullviskosität von der Konzentration wechselt oberhalb von 0,25 % in einen Bereich, der gekennzeichnet ist von einer starken Konzentrationsabhängigkeit der Steigung 4, vergleiche mit Abbildung 2. Die Konzentration von 0,25 % entspricht somit der Überlappungskonzentration c^* . Da die Verschlaufungskonzentration c_e mindestens um einen Faktor 5 (5-10) [42, 43] größer sein muss als c^* (0,25 %), kann davon ausgegangen werden, dass die 15/2- Probe bei 1 % Copolymergehalt noch im unverschlaufenen Konzentrationsregime vorliegt.

Ferner lässt sich abschätzen, dass die Proben mit geringerer relativer SM-Blocklänge, bzw. mit geringeren Verdickungseigenschaften wie 5/2-; 7,5/2- und 10/2- eine entsprechend höhere Verschlaufungskonzentrationen c_e aufweisen müssen als die Probe 15-2-.

4.2 Einfluss der simultanen Variation von SDS- und NaCl-Konzentration auf die dynamisch mechanische Messung und auf die Viskositätsmessung an 1 %-igen Proben

4.2.1 Dynamisch-mechanische Messung

In den folgenden Proben, die in diesem Abschnitt genannt werden, wird das Konzentrationsverhältnis von SDS zu NaCl (1 : 3,3) konstant gehalten. Dieses Verhältnis entspricht dem SDS : NaCl-Konzentrationsverhältnis bei Synthesebedingungen. Konzentrationsvariationen von SDS und NaCl, die in dem oben genannten fixen Verhältnis zueinander stehen, werden im Rahmen dieser Arbeit als Mizellbildnerkonzentration bezeichnet.

In Abbildung 22 sind G' -Werte von 10/2-1-Proben bei 25 °C als Funktion der Kreisfrequenz ω für verschiedene Mizellbildnerkonzentrationen dargestellt. Abbildung 22 ist unterteilt in einen Bereich niedriger Mizellbildnerkonzentrationen (links) und hoher Mizellbildnerkonzentrationen (rechts), weil die Tendenzen in diesen beiden Konzentrationsbereichen unterschiedlich sind.

Im Bereich niedriger Mizellbildnerkonzentrationen (links) nimmt mit Zunahme der Mizellbildnerkonzentration der G' -Modul ab, z.B. ein Vergleich der unterschiedlichen Mizellbildnerkonzentration bei einer diskreten Frequenz von 1 rad/s verdeutlicht diesen Abnahme-Trend.

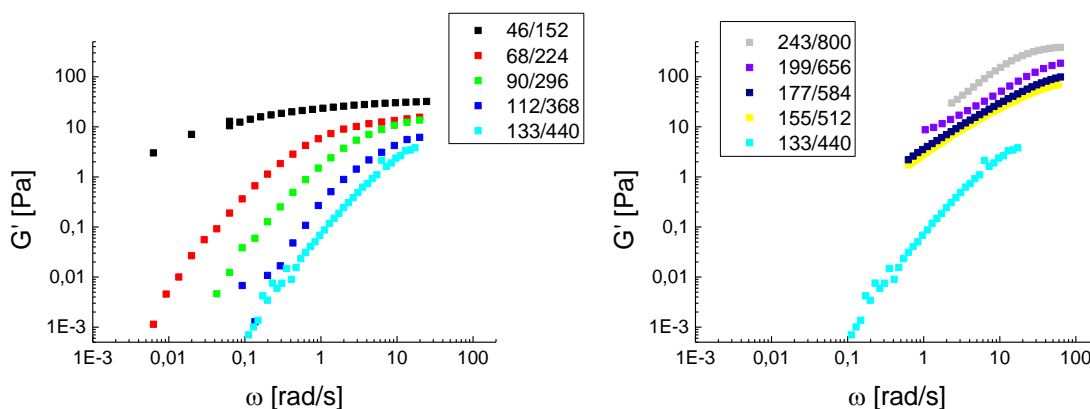


Abbildung 22. Auftragung des Speichermoduls G' gegen die Kreisfrequenz ω für die Probe 10/2-1- für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen bei 25 °C. Links: unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Rechts: oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner.

Bei 133 mM SDS und 440 mM NaCl werden die kleinsten Modulwerte für den Bereich geringer Mizellbildnerkonzentration erzielt. Die Mizellbildnerkonzentration am Minimum wird im Rahmen dieser Arbeit als Grenzkonzentration der Mizellbildner bezeichnet.

Oberhalb dieser Mizellbildnerkonzentration steigen die Moduln mit der Mizellbildnerkonzentration wieder an – es werden im Bereich hoher Mizellbildnerkonzentrationen höhere G' -Moduln erzielt als bei niedrigen Mizellbildnerkonzentrationen, siehe Abbildung 22 rechts.

Im Allgemeinen wurde an allen auf 1 % Copolymergehalt verdünnten Proben der synthetisierten Gele (5, 10 und 15 %) beobachtet, dass bei sukzessiver Steigerung der Mizellbildnerkonzentrationen eine Verdünnung mit anschließender Verdickung der Proben auftritt, siehe Abbildung 23. Abbildung 23 zeigt G' bei 1 Hz in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration. Es ist zu erkennen, dass die entsprechenden G' -Moduln unterschiedlicher 1 %-iger Copolymerproben ebenfalls ein Minimum durchlaufen und mit zunehmender Mizellbildnerkonzentration höhere Modulwerte gemessen werden. Das Minimum tritt immer bei SDS-Konzentrationen zwischen 100 und 150 mM auf (und der dazugehörigen NaCl-Konzentration).

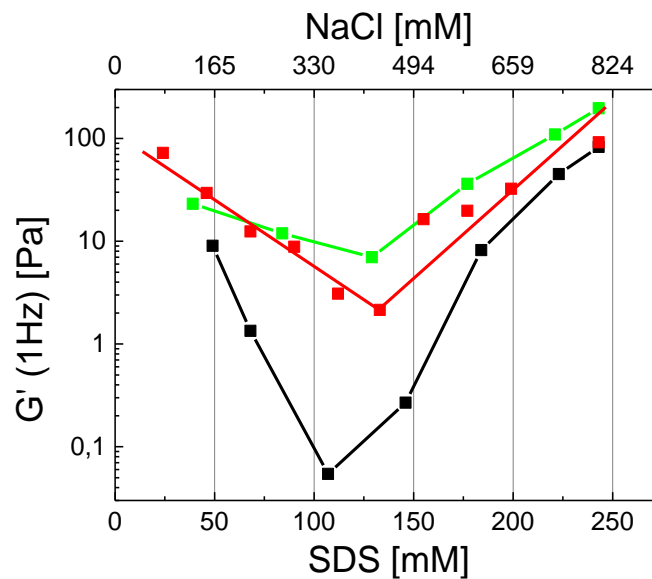


Abbildung 23: Auftragung des Speichermoduls G' (1 Hz) gegen die Mizellbildnerkonzentration der Proben 5/2-1- (schwarz), 10/2-1- (rot) und 15/2-1- (grün) bei 25 °C.

Dieses Verhalten deutet auf einen Abbau- und einen Aufbauvorgang oder einen Umstrukturierungsvorgang der Netzwerkstruktur hin, der bei der Grenzkonzentration durchlaufen wird.

In Abbildung 24 sind die entsprechenden G'' -Werte zu den G' -Moduln aus Abbildung 22 als Funktion der Kreisfrequenz ω für verschiedene Mizellbildnerkonzentrationen dargestellt.

Das Maximum des G'' -Kurvenverlaufs verschiebt sich zu höheren Frequenzen mit Zunahme der Mizellbildnerkonzentrationen. Ab der Grenzkonzentration der Mizellbildner verbleibt das G'' -Maximum auch für höhere Mizellbildnerkonzentrationen bei einer Frequenz von etwa 30 rad/s (bei 25 °C).

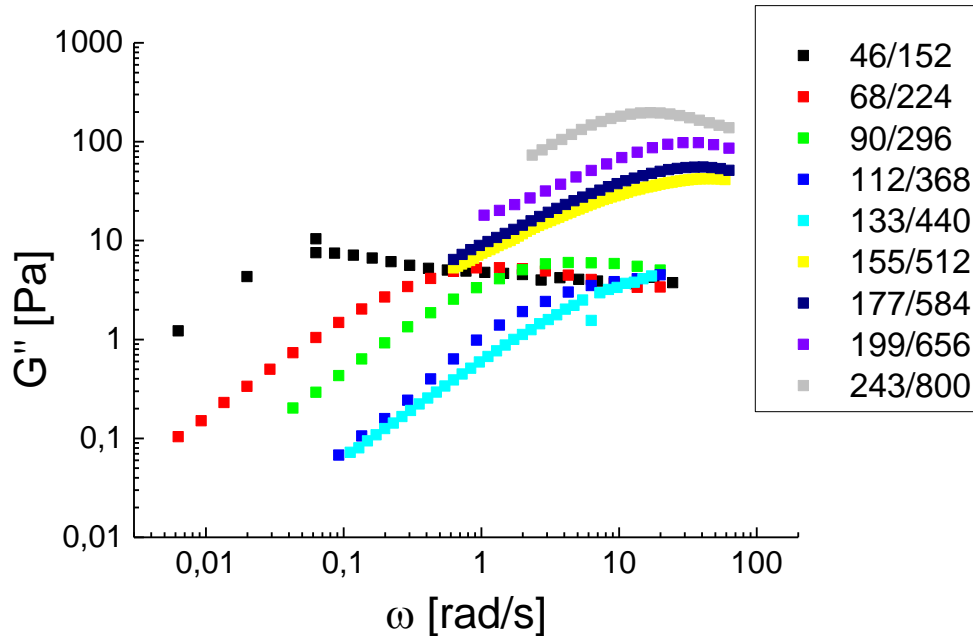


Abbildung 24: Auftragung des Verlustmoduls G'' gegen die Kreisfrequenz ω von Probe 10/2-1 bei 25 °C für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen.

Das Material ähnelt bei geringer Mizellbildnerkonzentration von 46 mM SDS und 152 mM NaCl dem festkörperartigen Zustand, da das G'' -Maximum in diesem Fall bei kleinen Kreisfrequenzen erscheint und ein Fließen folglich auf einer langen Zeitskala eintritt. (Die Relaxationsfrequenz bei dem Schnittpunkt von G' und G'' ($1/\tau_{MM}$) ist stets nahe des Maximums von G'' lokalisiert.) Bei Erreichen der Grenzkonzentration erscheint das System fluide (geringviskos). Oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner ab 133 mM SDS und 440 mM NaCl nehmen die Modulwerte zu und es bildet sich aus der zähen Flüssigkeit wieder eine Substanz, die zunehmend Charakteristiken eines Gels aufweist.

In Abschnitt 5 wird über mögliche Ursachen dieses Verhaltens diskutiert.

In Abbildung 25 sind wie in Abbildung 24 und Abbildung 22 die G' - und G'' -Modulkurvenverläufe gegen die Kreisfrequenz ω der Probe 10/2-1 zur Verdeutlichung zusammen dargestellt. Die linke Darstellung zeigt die dynamischen Moduln für niedrige Mizellbildnerkonzentrationen unterhalb der Grenzkonzentration des Mizellbildners und die rechte Darstellung zeigt die dynamischen Moduln für hohe Mizellbildnerkonzentrationen oberhalb der Grenzkonzentration des Mizellbildners. Es sind drei charakteristische Kurvenverläufe der dynamisch-mechanischen Moduln unterscheidbar.

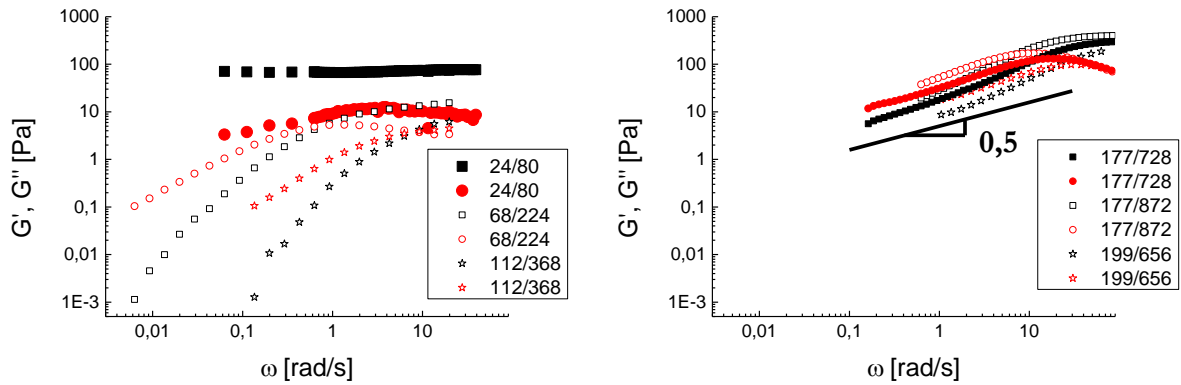


Abbildung 25. Dargestellt sind die dynamischen Moduln G' und G'' von 10/2-1-Proben bei 25 °C, aufgetragen gegen die Kreisfrequenz. Links: dynamisch-mechanische Moduln im Bereich unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner für 24 mM SDS und 80 mM NaCl und bei 68 mM SDS und 224 mM NaCl, sowie bei 112 mM SDS und 368 mM NaCl. Rechts: dynamisch-mechanische Moduln im Bereich oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner bei 177 mM SDS und 728 mM NaCl bis 199 mM SDS und 656 mM NaCl.

Bei niedrigen Mizellbildnerkonzentrationen entsprechen die dynamischen Moduln einem quasi-chemisch vernetzten Netzwerk mit frequenzunabhängigen Speichermodul, z. B. bei 24 mM SDS und 80 mM NaCl in Abbildung 25, links. Der G'' -Modul ist über den gesamten Frequenzbereich um mindestens einen Faktor 10 kleiner als der G' -Modul.

Bei mittleren Mizellbildnerkonzentrationen, unterhalb der Grenzkonzentration des Mizellbildners, z. B. bei 68 mM SDS und 224 mM NaCl und 112 mM SDS und 356 mM NaCl in Abbildung 25 (links), zeigt sich ein Maxwell-ähnliches Verhalten. Nach dem Maxwell-Modell ist die Steigung von G' unterhalb der Relaxationsfrequenz von $1/\tau_{MM}$ größer als von G'' . Die Frequenzabhängigkeiten der Moduln sind im Gegensatz zum Maxwell-Modell etwas reduziert und weichen von $G' \approx \omega^2$ und $G'' \approx \omega$ ab. Das temporäre Netzwerkmodell weist z. B. eine geringere Steigung der Moduln bzw. eine reduzierte Frequenzabhängigkeit der Moduln im Vergleich zum Maxwell-Modell auf.

Bei Proben mit hoher Mizellbildnerkonzentrationen, oberhalb der Grenzkonzentration des Mizellbildners, verlaufen die G' - und G'' - Moduln bei niedrigen Frequenzen unterhalb der Fließgrenze nahezu kongruent, ähnlich wie bei einem Sol-Gel-Übergang oder einem Rouse-Typ-Verhalten. Es resultiert ein Relaxationsexponent von etwa 0,5 bzw. $G' \propto G'' \propto \omega^{0,5}$, z. B. bei 199 mM SDS und 656 mM NaCl in Abbildung 25, rechts.

Zur Verdeutlichung des Befundes der reduzierten Frequenzabhängigkeit bei mittleren Mizellbildnerkonzentrationen unterhalb der Grenzkonzentration sind in der Abbildung 26 (links) die dynamischen Moduln einer Polyethylenschmelze als Beispiel aus der Literatur [110] für das Temporäre Netzwerkmodell und rechts eine vergleichende Auftragung einer 15/2-1 Probe bei 35°C mit reduzierter Frequenzabhängigkeit in dem entsprechenden Mizellbildnerkonzentrationsbereich mit gekennzeichnete Abweichung vom Maxwell-Verhalten (Punkte) dargestellt.

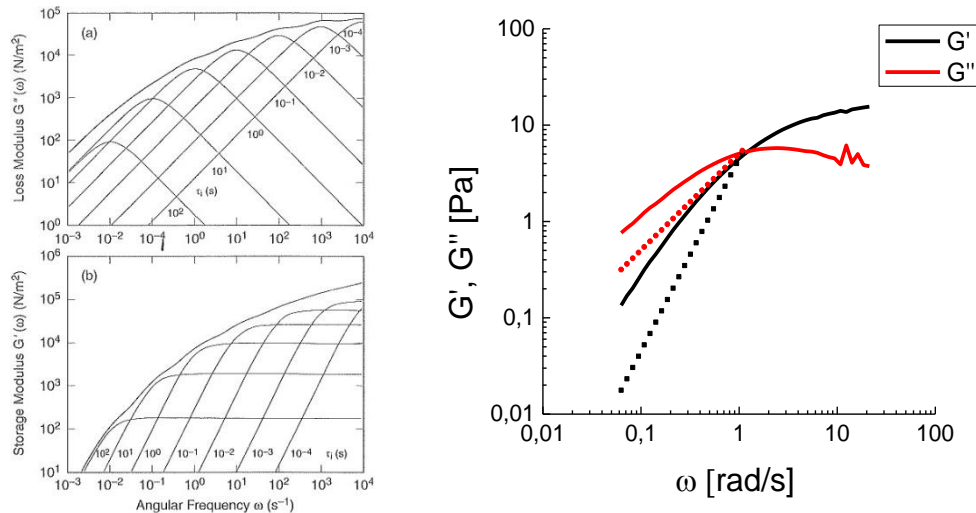


Abbildung 26. Bild links: G'' -Moduln (oben) und G' -Moduln (unten) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω einer Polyethylenschmelze [110]. Bild rechts: G'' -Moduln (rot) und G' -Moduln (schwarz) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Probe 15/2-1-84/278 bei geringer Mizellbildnerkonzentration und 35° C.

Das Abweichen vom Maxwell-Verhalten ist charakteristisch für das Vorliegen einer Relaxationszeitenverteilung. Green und Tobolsky haben 1946 [111] dieses Modell für die Abweichung vom Maxwell-Verhalten für Polymerschmelzen entwickelt. In diesem Modell relaxieren frequenzabhängig, eine Vielzahl von Relaxationsmoden, die den Fließvorgang bei Frequenzen unterhalb von $1/\tau_{MM}(G' = G'')$ einschränken (siehe Abbildung 26, links). Diese Moden kommen zustande durch Einscherung neuer Assoziationen. Einige Assoziationen lösen sich durch die Deformation und relaxieren, zusätzlich werden durch Scherung gebildete Assoziationen wirksam, diese führen zu einer Vielzahl an Relaxationsmoden, welche einzeln nach dem Maxwell-Typ relaxieren. [39] Es ergibt sich eine Superposition zu flacheren G' - und G'' -Kurven, die sich zusammensetzen aus einer Vielzahl von Maxwell-Relaxationen (dargestellt in Abbildung 26, links). Ebenso zeigen Proben, die im Rahmen dieser Arbeit unterhalb der Grenzkonzentration des Mizellbildners, bei mittleren Mizellbildnerkonzentrationen untersucht worden, eine Abweichungen vom Maxwell-Verhalten. Die dynamischen Moduln von 15/2-1-84/278 in Abbildung 26, rechts sind vergleichbar mit dem Temporären Netzwerkmodell, zum Vergleich sind als Punkte die dynamischen Moduln des Maxwell-Modells angedeutet.

In Form und Verlauf stellen sich die dynamischen Moduln im hohen Mizellbildnerkonzentrationsbereich als nahezu kongruent dar, mit einem Relaxationsexponenten von ca. 0,5. Es wurden Variationen der Salz- und Mizellbildnerkonzentration bei 177 mM SDS und bei hoher Mizellbildnerkonzentration durchgeführt, um die Frequenzabhängigkeiten der dynamischen Moduln zu untersuchen. In Abbildung 27 sind die dynamischen Moduln von links nach rechts und von oben nach unten, in der Reihenfolge von 15/2-1-177/440, 15/2-1-177/584 und 15/2-1-221/728 aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω bei 25 °C.

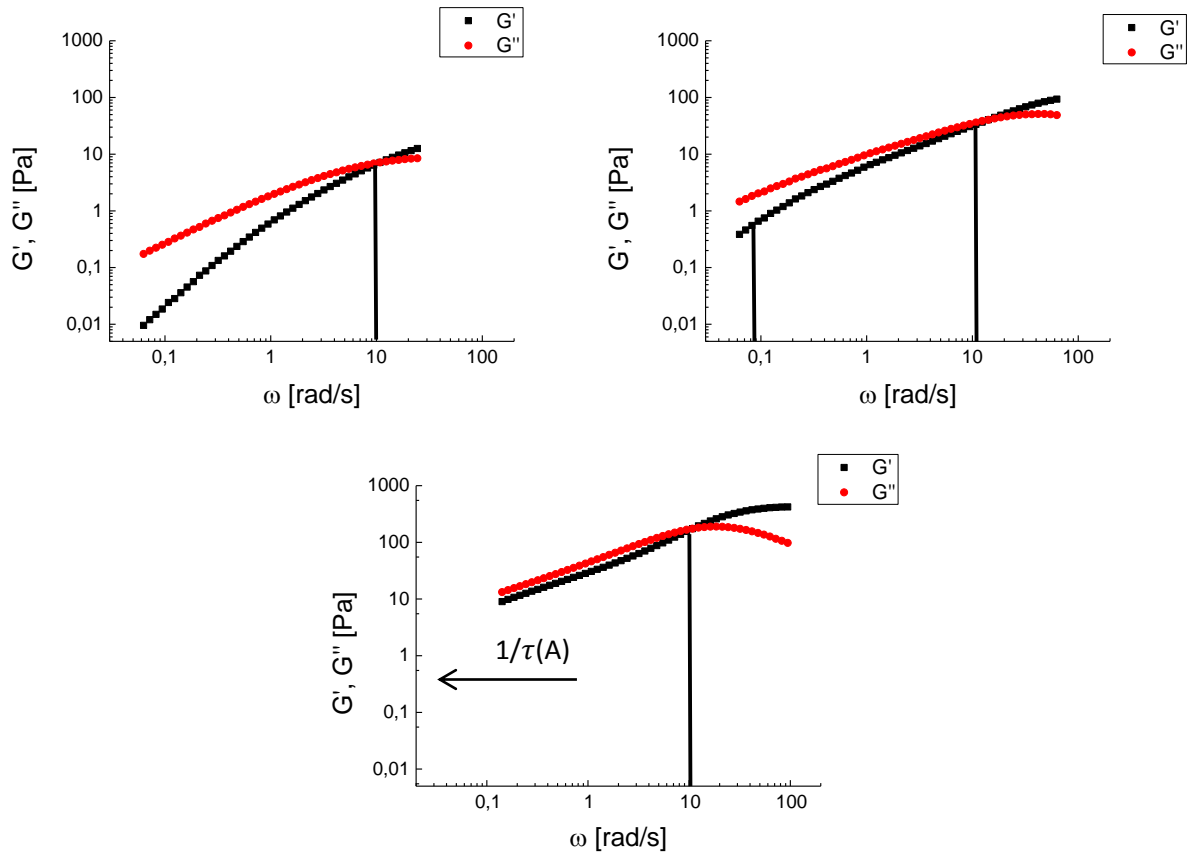


Abbildung 27: G'' -Moduln (rot) und G' -Moduln (schwarz) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω von 15/2-1-177/440 (oben links); -177/584 (oben rechts) und -221/728 (unten) bei 25 °C.

Die Probe 15/2-1-177/440 (siehe Abbildung 27, oben links) liegt, aufgrund der geringen NaCl-Konzentration, unterhalb der Grenzmizellbildnerkonzentration vor, es stellt sich ein Verlauf der dynamischen Moduln nach dem modifizierten Maxwell- bzw. eines temporären Netzwerk-Typs dar. Die Kreisfrequenzabhängigkeit von G' ist unterhalb von $1/\tau_{MM}$ größer als die von G'' . Die terminale Relaxationsfrequenz $1/\tau_{MM}$ bei ca 10 rad/s ist gekennzeichnet durch eine vertikale Linie. Bei 15/2-1-177/584 (oben rechts) ist die Grenzkonzentration des Mizellbildners erreicht, in einem Frequenz-Bereich weisen G' und G'' flache Steigungen, mit einem Relaxationsexponenten von jeweils ca. 0,5 auf. Es liegen nun zwei grafisch auswertbare Relaxationsfrequenzen vor, $1/\tau_{MM}$, als Relaxationsfrequenz bei dem Schnittpunkt von G' und G'' von ca. 10 rad/s, und eine terminale Relaxationsfrequenz $1/\tau(A)$, bei der der Fließvorgang bei niedrigen Kreisfrequenzen von etwa 0,1 rad/s einsetzt (jeweils dargestellt durch vertikale Linien). Die dynamischen Moduln der Probe 15/2-1-221/728 (unten) sind bei Kreisfrequenzen unterhalb der Relaxationsfrequenz $1/\tau_{MM}$ von ca. 10 rad/s nahezu kongruent ($n \approx 0,5$). Die terminale Relaxationsfrequenz $1/\tau(A)$ ist durch die erhöhte Mizellbildnerkonzentration zu noch niedrigeren Kreisfrequenzen, außerhalb des Messbereichs, verschoben.

Es konnte durch dieses Experiment gezeigt werden, dass die Breite des kongruenten Frequenzbereichs von G' und G'' in Richtung kleiner Frequenzen, über die Mizellbildnerkonzentration, beeinflusst werden kann.

Es ist denkbar, dass durch Steigerung der Mizellbildnerkonzentration mehr Ketten bzw. mehr SM-Blöcke an der Netzwerkbildung teilnehmen. Es wurde daher im Folgenden überprüft, ob sich durch weitere Steigerung der Mizellbildnerkonzentration ein festkörperartiges Verhalten ausprägen kann. Der Versuch durch Steigerung der Mizellbildnerkonzentration einen Festkörperübergang einzuleiten, wurde an den Proben der Messreihe 10/2-2- unternommen. Es handelt sich um Proben mit 2 % Copolymergehalt, da bei den 1 %-Proben (10/2-1-) die Moduln G' und G'' nicht kongruent verlaufen. (Vergleichsweise lässt sich jedoch das kongruente Verhalten an 15/2-1-Proben zeigen.) In Abbildung 28 sind die dynamischen Moduln von Probe 10/2-2-73/240, 10/2-2-97/320, 10/2-2-121/400 und 10/2-2-196/640 gegen die Kreisfrequenz ω bei 25 °C aufgetragen. Die dynamischen Moduln von 10/2-2-73/240 und 10/2-2-97/320 stellen sich nach einem Maxwell-Typ bzw. nach einem temporären Netzwerktyp dar. Bei der Probe 10/2-2-121/400 liegen unterhalb von $1/\tau_{MM}$ kongruente Moduln mit $G' = G'' \sim \omega^{0,5}$ vor. Bei einer höheren Mizellbildnerkonzentration von 194/640 mM verlaufen die G'' -Werte über den G' -Werten bei Frequenzen unterhalb der Relaxationsfrequenz. Die Erhöhung der Mizellbildnerkonzentration führt nicht zur Ausbildung einer viskoelastischen festkörperartigen Struktur, sondern verursacht den gegenteiligen Effekt, da im beobachteten Frequenzbereich $G'' > G'$ verläuft. Das kleine Bild in der Abbildung 28 zeigt die vergrößerte Darstellung der dynamischen Moduln von 10/2-2-121/400 mM (Dreiecke – Spitze oben) $G' = G''$ und bei 10/2-2-194/640 mM SDS/NaCl (Dreiecke – Spitze unten) ist $G'' > G'$.

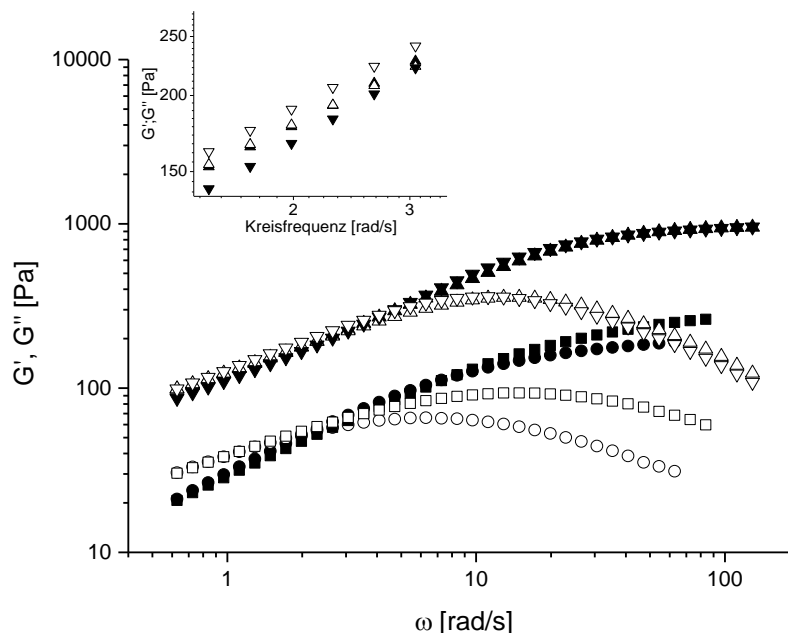


Abbildung 28: Auftragung von G' (voll) und G'' (ungefüllt) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Proben 10/2-2- 73/240 (Punkte), 97/320 (Quadratrate), 121/400 (Dreiecke – Spitze oben) und 194/640 (Dreiecke – Spitze unten) bei 25 °C

Es ist nicht möglich durch Steigerung der Mizellbildnerkonzentration ein Flüssig-Fest-Übergang (Liquid-Solid-Transition - LST) herbeizuführen.

Für die Darstellung des kongruenten Verhaltens in Abbildung 28 war es nötig 10/2-10-Gele auf 2 % Copolymergehalt zu verdünnen. Eine 1%-Probe (10/2-1) enthält möglicherweise zu wenig Copolymer, um einen kongruenten Verlauf der dynamischen Moduln zu erhalten. Im Folgenden wird untersucht, welche Copolymerkonzentration für die Copolymergele 5/2-5- und 15/2-15- erforderlich sind, um den kongruenten Verlauf der dynamischen Moduln darzustellen bzw. einen LST einzuleiten.

In Abbildung 29 sind die dynamischen Moduln der Messreihe 15/2-x-175/580 bei 25 °C aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω . Die Copolymerkonzentration c wurde variiert, siehe Abbildung 29. Das System hat bereits bei 2,7 % einen Zustand oberhalb des Gelübergangs erreicht, denn G' verläuft über G'' . Bei 5,4 % liegt ein deutliches viskoelastisches Festkörperverhalten des Systems vor, denn G' ist größer als G'' . Die Moduln kreuzen sich über den gemessenen Frequenzbereich nicht, der LST ist erreicht.

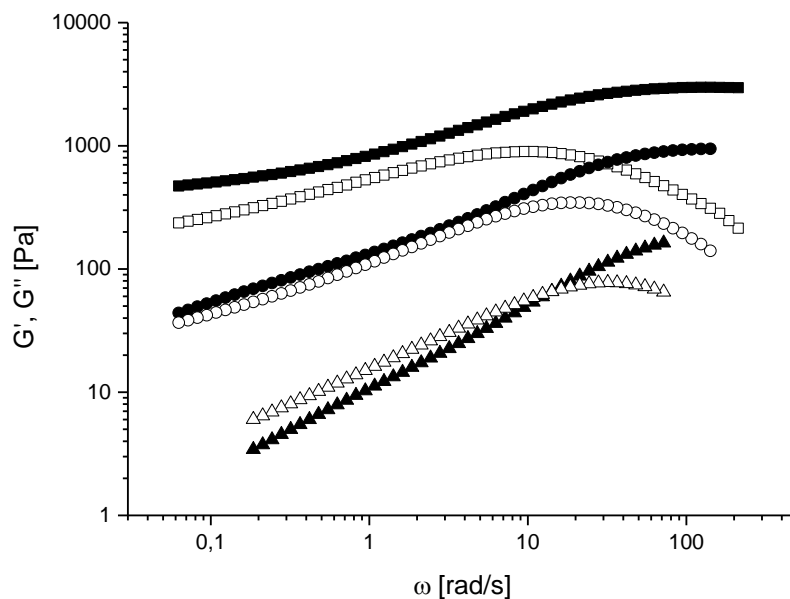


Abbildung 29: Auftragung von G' (voll) und G'' (ungefüllt) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Proben 15/2-x-175/580 bei unterschiedlichem Polymergehalt x in %, die dargestellten dynamischen Moduln sind aufsteigend $x=1$; 2,7 und 5,4 % angeordnet; gemessen bei 25 °C

Anhand der in dieser Arbeit gemessenen Proben und der Arbeiten von Tuncaboylu et al. [22] können folgende minimale Copolymergrenzkonzentration zur Darstellung kongruenter dynamischer Moduln (LST) im Bereich oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner bei 25 °C erhalten werden:

5/2 Gele bei 5 %	$G' \geq G'' \sim \omega^{0,5}$	(enthalten in [22])
10/2 Gele bei 2 %	$G' = G'' \sim \omega^{0,5}$	(siehe Abbildung 28)
15/2 Gele bei 1 - 2,7 %	$G' <_1 \text{ bzw. } >_{2,7} G'' \sim \omega^{0,5}$	(siehe Abbildung 29 und Abbildung 27, unten)

Mit steigendem Synthesepolymergehalt und SM-Blocklänge nimmt die minimale Copolymergrenzkonzentration zum Erreichen des LST ab. In Tabelle 4 ist der absolute Gehalt an SM in absoluten Massen-% aufgelistet, welcher benötigt wird zum Erreichen des LST. Die Werte liegen zwischen 0,17 und 0,43 Massen-%.

Tabelle 4: nötige SM-Konzentration zur Darstellung des LST bei 25 °C

<i>Proben</i>	<i>nötiger Copolymergehalt in %</i>	<i>SM in der vorgegebenen Verd. (abs. Massen-%)</i>
5/2	5	0,43
10/2	2	0,17
15/2	2,7	0,23

In Abschnitt 4.1 wurde eine Überlappungskonzentration der Probe 15/2- von etwa 0,25 % Copolymergehalt ermittelt. Die Verschlaufungskonzentration liegt etwa, bei einem Faktor 5-10 der Überlappungskonzentration, bei max. 2,5 %. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass der gemessene LST, also der kongruente Verlauf der dynamischen Moduln, ebenfalls ein Anzeichen für das Erreichen der Verschlaufungskonzentration ist und alle 1%-igen Proben unverschlaucht vorliegen, wie bereits in Abschnitt 4.1 gefolgert wurde.

4.2.2 Viskosimetrie

In Abbildung 30 ist die Viskosität der Messreihe 5/2-1 bei 25 °C aufgetragen gegen die Scherrate für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen. Die Daten sind in Abbildung 30 getrennt dargestellt für niedrige Mizellbildnerkonzentrationen (links) und für hohe Mizellbildnerkonzentrationen, oberhalb der Grenzkonzentration, (rechts). Es ist in beiden Bereichen ein Newtonsches Plateau zu erkennen. Die Viskosität im Newtonschen Plateau wird als Nullviskosität η_0 bezeichnet. Bei hohen Scherraten tritt in beiden Mizellbildnerkonzentrationsbereichen eine Abweichung vom Newtonschen Verhalten auf.

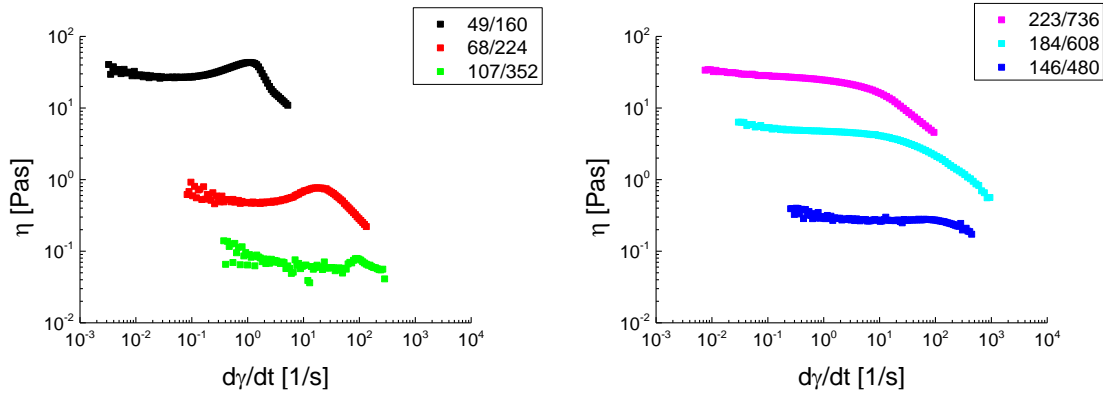


Abbildung 30. Dynamische Viskosität η aufgetragen gegen die Scherrate $\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$ von 5/2-1 bei 25 °C für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen. Links: Proben unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Rechts: Proben oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Ab 107 mM SDS und 352 mM NaCl nehmen die Viskositäten zu.

Eine Abnahme der Viskosität stellt sich dar, z. B. anhand des Vergleichs der jeweiligen Nullviskositäten (im Newtonschen Plateau), für die in Abbildung 30 (links) dargestellten Messreihen mit ansteigender Mizellbildnerkonzentration bis zu einer Grenzkonzentration von 107 mM SDS und 352 mM NaCl. Oberhalb dieser Grenzkonzentration des Mizellbildners steigt die Viskosität an, vergleiche die Nullviskositäten in Abbildung 30, rechts. Für Konzentrationen unterhalb von 107 mM SDS und 352 mM NaCl setzt bei hohen Scherraten eine Scherverdickung als Abweichung vom Newtonschen Verhalten ein, die mit Zunahme der Scherrate gefolgt ist von einer Scherverdünnung. Oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner verschwindet die Scherverdickung.

In Abbildung 31 ist die dynamische Viskosität der Messreihe 10/2-1 bei 25°C aufgetragen gegen die Scherrate für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen. Die Daten sind getrennt dargestellt für niedrige Mizellbildnerkonzentrationen (links) und für hohe Mizellbildnerkonzentrationen, oberhalb der Grenzkonzentration (rechts).

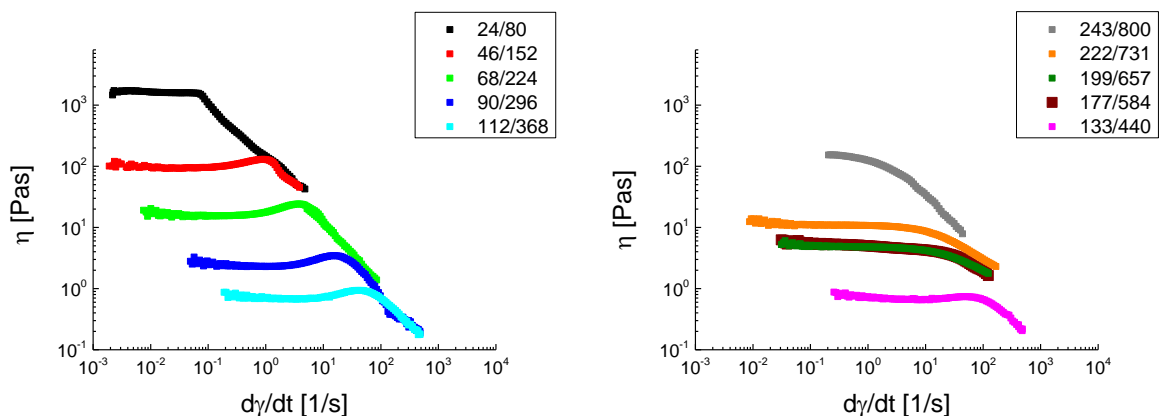


Abbildung 31: Dynamische Viskosität η aufgetragen gegen die Scherrate $\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$ von 10/2-1-Proben bei 25 °C für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen. Links: Proben unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Rechts: Proben oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Ab 133 mM SDS und 440 mM NaCl nehmen die Viskositäten zu.

Die Systematik der Befunde für die 10/2-1-Messreihe stellt sich als Abnahme der Viskosität unterhalb der Grenzkonzentration und als Zunahme der Viskosität oberhalb der Grenzkonzentration mit Zunahme der Mizellbildnerkonzentration dar und stimmt mit der Systematik von der 5/2-1-Messreihe überein. Ebenso zeigen sich dieselben Befunde bei der Messreihe 10/2-1 für das Abweichen vom Newtonschen Verhalten bei hohen Scherraten in den voneinander getrennten Darstellungen für hohe und niedrige Mizellbildnerkonzentrationen in Abbildung 31, wie für die Messreihe 5/2-1.

Mit zunehmender Mizellbildnerkonzentration unterhalb der Grenzkonzentration verlagert sich die Abweichung vom Newtonschen Verhalten in Richtung höherer Scherraten, siehe Abbildung 30 (links) und Abbildung 31 (links). Die inversen Scherraten, bei der die Scherverdünnung eintritt, können näherungsweise als Relaxationszeiten aufgefasst werden. Tuncaboylu et al. haben diese Gele bei 0 mM SDS und 0 mM NaCl gemessen. Sie haben festgestellt, dass die Bindungslebensdauer der hydrophoben Blöcke bzw. die strukturelle Relaxation des Gels nicht messbar war, bzw. deutlich oberhalb der möglichen apparativen-Messzeiten liegt und haben den Netzwerkzustand als quasi-chemisch verknüpft interpretiert. [23] Die sukzessive Zunahme der Scherrate, bei der es zur Scherverdünnung kommt, mit Erhöhung der Mizellbildnerkonzentration im geringen Mizellbildnerkonzentrationsbereich, passt zu den Untersuchungen von Tuncaboylu et al. Oberhalb der Grenzkonzentration des Mizellbildners nimmt die entsprechende Scherrate, bei der die Scherverdünnung eintritt, mit steigender Mizellbildnerkonzentration ab (Abbildung 30: rechts und Abbildung 31: rechts).

Bei identischer Mizellbildnerkonzentration von z. B. 68 mM SDS und 224 mM NaCl weist die Probe 10/2-1- höhere Viskositäten im Newtonschen Plateau auf (ca. 20 Pa s) als die Probe 5/2-1-68/224 in Abbildung 30, links (ca. 0,5 Pa s). Dies ist wahrscheinlich auf eine größere Blocklänge der SM-Blöcke in Probe 10/2-1- zurückzuführen. Es ist bekannt, dass längere hydrophobe Blöcke gesteigerte Verdickungseigenschaften aufweisen [112–117].

4.2.2.1 Temperaturabhängigkeit unter- und oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner

Die Nullviskositäten η_0 einer Messreihe durchlaufen ein Minimum in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration. An diesem Minimum liegt die Grenzkonzentration der Mizellbildner vor. Es besteht eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Nullviskositäten unter- und oberhalb der Grenzkonzentration des Mizellbildners.

In Abbildung 32 sind die Nullviskositäten der Probe 5/2-1 zwischen 25 und 55 °C gegen die Mizellbildnerkonzentration aufgetragen. Unterhalb der Grenzkonzentration ist eine mäßige Temperaturabhängigkeit der Nullviskositäten festzustellen. Oberhalb der Grenzkonzentration liegt eine starke Abhängigkeit der Nullviskosität von der Temperatur vor.

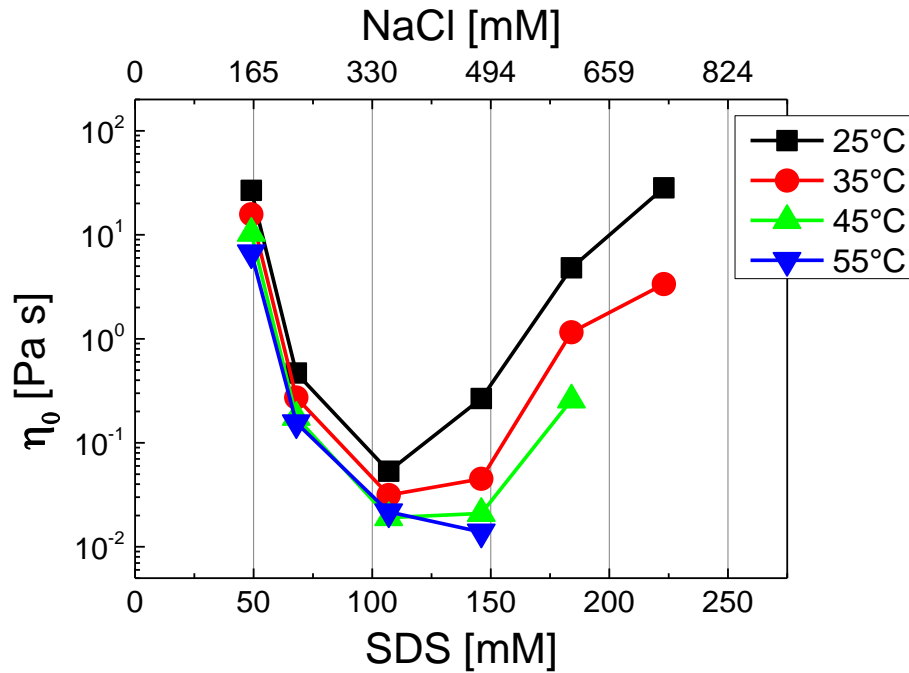


Abbildung 32: Nullviskosität η_0 aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration der Probe 5/2-1 in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration bei den Temperaturen 25, 35, 45 und 55 °C

In Abbildung 33 sind zum Vergleich die Nullviskositäten der Probe 15/2-1 ebenfalls zwischen 25 und 55 °C gegen die Mizellbildnerkonzentration aufgetragen. Ebenso ist auch für die 15/2-1-Messreihe die Temperaturabhängigkeit der Nullviskosität oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner deutlich stärker.

Ein Vergleich dieser beiden Abbildungen 32 und 33 verdeutlicht sehr gut die unterschiedlichen Grenzkonzentrationen der Messreihen 5/2-1 und 15/2-1. Die Grenzkonzentration des Mizellbildners liegt bei Probe 5/2-1 bei 107 mM SDS und 352 mM NaCl und ist niedriger als die Grenzkonzentration für die Probe 15/2-1 von 129 mM SDS und 426 mM NaCl. Die nicht dargestellte Grenzkonzentration des Mizellbildners für 10/2-1-Proben liegt bei 112 mM SDS und 368 mM NaCl.

Es ist anzunehmen, dass eine Abhängigkeit von der SM-Blocklänge und resultierender Grenzkonzentration der Mizellbildner vorliegt.

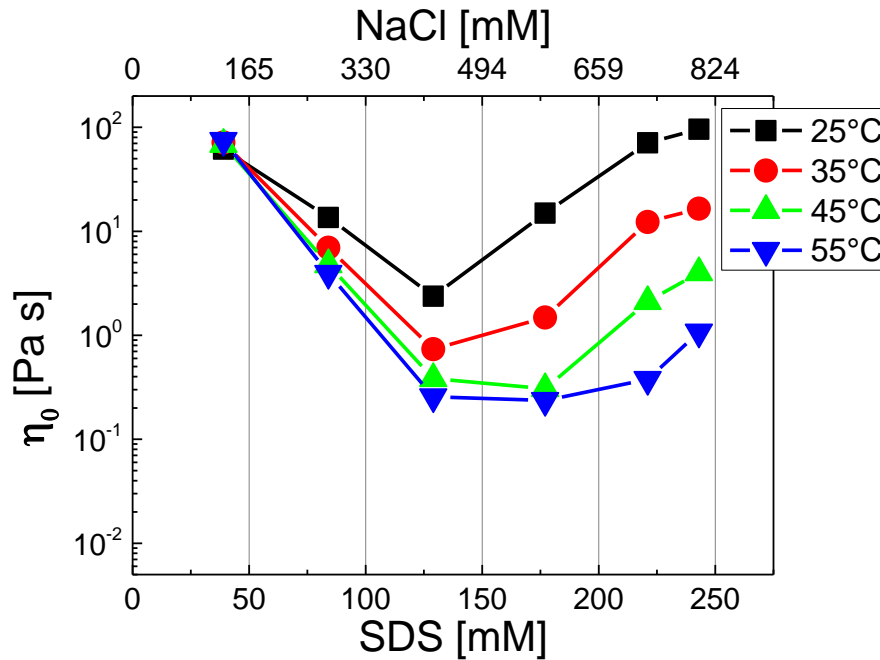


Abbildung 33: Nullviskosität η_0 aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration der Probe 15/2-1 in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration bei den Temperaturen 25, 35, 45 und 55 °C

Die temperaturabhängige Auftragung z.B. in Abbildung 33 deutet an, dass die Vernetzungen bei 39 mM SDS und 128 mM NaCl eine thermische Stabilität aufweisen. Im Bereich hoher SDS- und NaCl-Konzentrationen ist dies nicht der Fall.

4.3 Untersuchung des NaCl-Einflusses bei konstanter SDS-Konzentration von 60 und 177 mM auf die dynamisch mechanische Messung unterschiedlicher 1 %-iger Lösungen

Es sind Proben vermessen worden, in denen die SDS- und NaCl-Konzentration nicht simultan im Konzentrationsverhältnis $c(\text{NaCl}) = 3,3 \cdot c(\text{SDS})$, als vorher beschriebene Mizellbildnerkonzentration, variiert wurde.

Es wurden zwei SDS-Konzentrationen eingestellt, jeweils unter- und oberhalb der SDS-Grenzkonzentration, von 60 und 177 mM SDS. Für diese beiden Bereiche wurde die NaCl-Konzentration variiert, um den Salzeinfluss zu untersuchen.

Es wurden NaCl-Konzentrationen von 440, 584 und 728 mM eingestellt, diese liegen z.B. für die 5/2-1 und 10/2-1 Proben im Bereich oberhalb der NaCl-Grenzkonzentration der Mizellbildner. In diesem Konzentrationsbereich werden im Folgenden unterschiedliche 1 %-ige Proben (Copolymergehalt) miteinander verglichen, um beispielsweise den Einfluss des Polymers oder der SM-Block-Konzentration bei diesem Standardmilieu der SDS-Konzentration und variiert NaCl-Konzentration zu untersuchen. Zunächst werden Ergebnisse zum Salzeinfluss gezeigt.

Einfluss des Salzgehaltes bei 60 und 177 mM SDS

In Abbildung 34 sind die Speicher- und Verlustmoduln der Proben 10/2-1-177/440, -177/584 und -177/728 aufgetragen gegen die Kreisfrequenz bei 25 °C dargestellt.

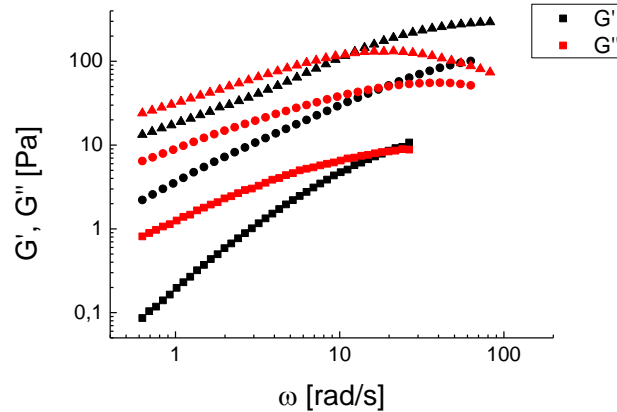


Abbildung 34: Auftragung von G' (schwarz) und G'' (rot) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Proben ■: 10/2-1-177/440, ●: 177/584 und ▲: 177/728 bei 25 °C

Die Proben weisen Relaxationsfrequenzen zwischen 10 rad/s für 10/2-1-177/728 und etwa 20 rad/s bei den Salzgehalten 440 und 584 mM NaCl auf, die dynamischen Moduln steigen mit dem Salzgehalt an, wie es typisch ist oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner (vergleiche mit Abschnitt 4.2.1).

In Abbildung 35 sind die Speicher- und Verlustmoduln der Proben 10/2-1-60/440, -60/584 und -60/728 aufgetragen gegen die Kreisfrequenz bei 25 °C dargestellt.

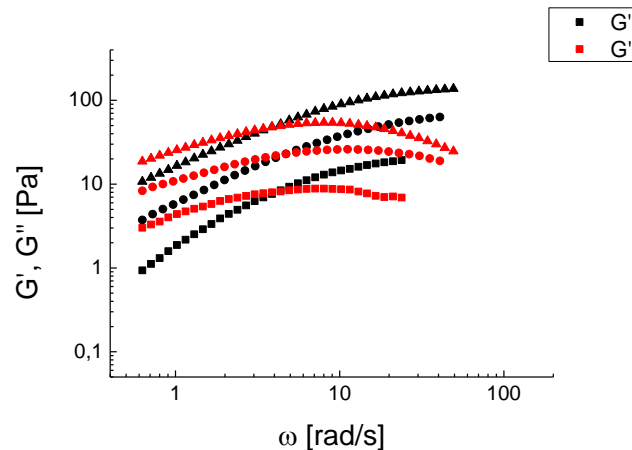


Abbildung 35: Auftragung von G' (schwarz) und G'' (rot) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Proben ■: 10/2-1-60/440, ●: 60/584 und ▲: 60/728 bei 25 °C

Die G'' -Maxima sind zu kleineren Frequenzen verschoben als bei der 177 mM-SDS-Messreihe (siehe Abbildung 34), folglich erscheinen die Relaxationsfrequenzen bei $1/\tau_{MM}(G' = G'')$ zwischen 3,8 und 4,7 rad/s bei den entsprechenden Salzgehalten (440, 584 und 728 mM NaCl). Die dynamischen Moduln nehmen ebenfalls mit dem Salzgehalt zu, obwohl die SDS-Konzentration unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner

liegt. Es liegt somit ein Hinweis vor, dass die NaCl-Konzentration (oberhalb der Grenzkonzentration) für die Zunahme der Moduln verantwortlich ist.

Zur Verdeutlichung des Salzeffektes auf die Steigerung der dynamischen Moduln sind in Abbildung 36 die Moduln G' (links) und G'' (rechts) der Probe 10/2-1 für charakteristische Salz- und SDS-Konzentrationen aufgetragen gegen die Kreisfrequenz bei 25 °C.

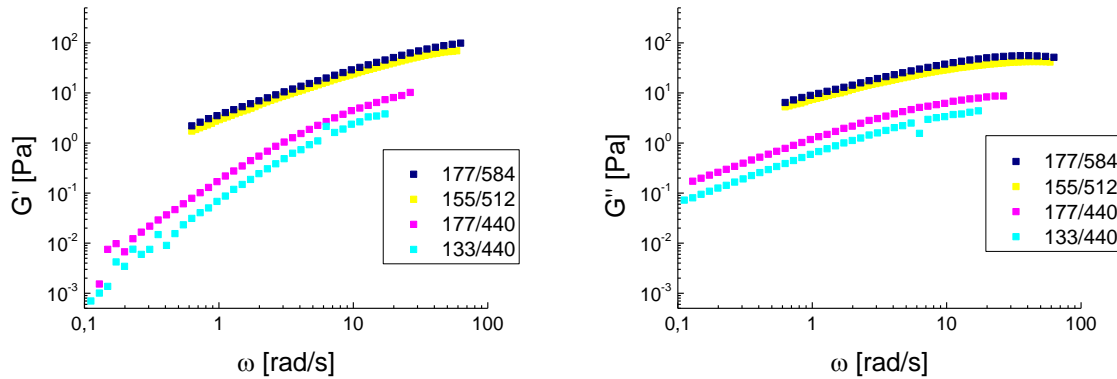


Abbildung 36: G' -Moduln (links) und G'' -Moduln (rechts) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω von 10/2-1-Proben bei 133 bzw. 177 mM SDS und 440 mM NaCl und 177 mM SDS und 584 mM SDS und 155 mM SDS und 512 mM NaCl gemessen bei 25 °C

Alle in Abbildung 36 dargestellten Messwerte von 10/2-1-Proben befinden sich jeweils oberhalb der SDS- und NaCl-Grenzkonzentration.

Es ist zu erkennen, dass die Proben mit identischer SDS-Konzentration von 177 mM SDS und variierter NaCl-Konzentration von 440 und 584 mM unterschiedliche Kurvenverläufe von G' und G'' aufweisen. Bei identischen NaCl-Konzentrationen von 440 mM und variierter SDS-Konzentration (133 und 177 mM) verlaufen die dynamischen Moduln nahezu kongruent. Bei ähnlichen NaCl-Konzentrationen von 512 und 584 mM und variierten SDS-Konzentrationen (155 und 177 mM) sind ebenfalls nur geringe Abweichungen der Modulkurven feststellbar, sie verlaufen nahezu kongruent. Der NaCl-Gehalt dominiert das viskoelastische Verhalten, wenn die SDS-Konzentration für 440 mM NaCl oberhalb von 133 mM liegt und für 512-584 mM NaCl, wenn die SDS-Konzentration oberhalb von 155 mM liegt. Die Ergebnisse aus Abbildung 36 zeigen, dass bei unterschiedlichen SDS-Konzentrationen nahezu die gleichen Messergebnisse bei identischer NaCl-Konzentration erzielt werden können. Außerdem stützt dieser Befund das Ergebnis aus Abbildung 35, in dem zu erkennen ist, dass die dynamischen Modulkurven mit der NaCl-Konzentration ansteigen, obwohl die SDS-Konzentration unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner liegt.

4.4 Einfluss der Synthesebedingungen

4.4.1 Einfluss unterschiedlicher Comonomerkonzentrationen bei 2 mol-% SM

In diesem Abschnitt werden die Relaxationszeiten unterschiedlicher 1 %-iger Lösungen von Copolymeren, deren Monomerkonzentrationen im Herstellungsprozess im selben Konzentrations-Verhältnis variiert wurden, miteinander verglichen. Die Relaxationszeiten wurden in Abhängigkeit von der SM-Blocklänge, bei einer konstanten SDS- und NaCl-Konzentration gemessen und verglichen.

Bei unverändertem Reaktionsmedium aus 243 mM SDS und 800 mM NaCl solvatisieren die Mizellen entsprechend der SM-Konzentration eine unterschiedliche Anzahl von SM-Monomeren. Somit sollten sich bei der maximal eingesetzten Menge von 12,9 g SM L⁻¹ entsprechend längere SM-Blöcke im Copolymer bilden, als bei einer geringeren Konzentration wie 4,3 g SM L⁻¹. In Tabelle 5 ist eine Aufstellung der hergestellten Copolymere aufgeführt. Da eine strukturelle Charakterisierung der Copolymere nicht möglich war, konnte keine exakte durchschnittliche SM-Blocklänge angegeben werden. Proben die bei unterschiedlichen Monomergehalten copolymerisiert wurden, werden daher nach einer relativen SM-Blocklänge kategorisiert. Die relative SM-Blocklänge ergibt sich aus der eingesetzten Massenkonzentration an SM.

Tabelle 5: Aufstellung über die resultierenden relativen SM-Blocklängen in den Gel-Proben mit 2 mol-% SM, bei Variation der eingesetzten Gesamtmonomerkonzentrationen.

<i>Probe</i>	<i>Polymergehalt in %</i>	<i>EW(AM), g/L</i>	<i>EW(SM), g/L</i>	<i>mol-% AM</i>	<i>mol-% SM</i>	<i>relative SM- Blocklänge</i>
5/2-5-243/800	5	45,7	4,3	98	2	1
7,5/2-7,5-243/800	7,5	68,55	6,45	98	2	1,5
10/2-10-243/800	10	91,4	8,6	98	2	2
15/2-15-243/800	15	137,1	12,9	98	2	3

In Abbildung 37 ist τ_{MM} gegen die relative SM-Blocklänge aufgetragen. Es wurde die Relaxationszeit τ_{MM} als inverse Relaxationsfrequenz beim Schnittpunkt $G' = G''$ verwendet. Es wurden zwei SDS-Konzentrationen eingestellt, jeweils unter- und oberhalb der SDS-Grenzkonzentration, von 60 und 177 mM SDS. Auf der linken Seite sind die Ergebnisse gezeigt für bei 60 mM SDS und 584 mM NaCl und rechts für Salzkonzentrationsvariationen bei 177 mM SDS, jeweils bei 35 °C.

Es ist zu erkennen, dass bei 60 mM SDS und 584 mM NaCl (Abbildung 37, links) eine signifikante Abhängigkeit der Relaxationszeit τ_{MM} von der relativen SM-Blocklänge vorliegt. Bei den NaCl-Konzentrationen von 440 und von 728 mM liegt derselbe Trend vor. Diese Ergebnisse wurden nicht in Abbildung 37 dargestellt, da lediglich die SM-Blocklängenabhängigkeit von τ_{MM} bei niedriger SDS-Konzentration dokumentiert werden soll.

Bei 177 mM SDS und 584 mM NaCl ist die SM-Blocklängenabhängigkeit der Relaxationszeit τ_{MM} geringer ausgeprägt, als bei 60 mM SDS. (Abbildung 37, rechts) Mit weiterer Zunahme der Salzkonzentration auf 728 mM wird die SM-Blocklängenabhängigkeit von τ_{MM} nahezu vollständig aufgehoben. Dies wird besonders

deutlich bei der relativen SM-Blocklänge 3. Bei der NaCl-Konzentration von 728 mM werden die niedrigsten τ_{MM} -Werte erzielt. Es liegen somit bei den unterschiedlichen Copolymeren, d. h. bei unterschiedlichen relativen SM-Blocklängen bei 177 mM SDS und 728 mM NaCl in etwa einheitliche Relaxationszeiten vor.

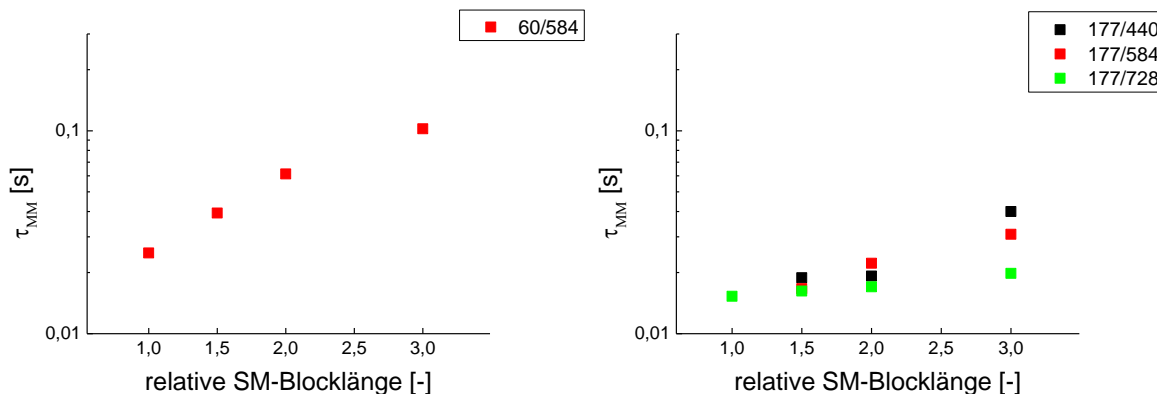


Abbildung 37: Relaxationszeiten τ_{MM} , von unterschiedlichen 1%-igen Copolymerlösungen mit einem SM-Gehalt von 2 mol-%, aufgetragen gegen die relative SM-Blocklänge bei 35 °C. Links: Auftragung von Proben bei 60 mM SDS und 584 mM NaCl. Rechts: Auftragung von Proben mit jeweils 177 mM SDS und NaCl-Konzentration von 440, 584 und 728 mM.

Die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der relativen Länge der SM-Blöcke, wird im nächsten Abschnitt durch Variation des SM-Anteils überprüft. Hierbei wird auch ein möglicher Einfluss des hydrophilen Anteils (AM) auf die Relaxationszeit geklärt.

4.4.2 Einfluss des SM-Comonomer-Anteils (Abweichungen von 2 mol-%)

Im Abschnitt 4.4.1 wurde lediglich angenommen, dass eine Abhängigkeit der Relaxationszeit τ_{MM} von der relativen SM-Blocklänge, unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner, besteht. Um diese Annahme zu prüfen, wird an dieser Stelle der Einfluss des hydrophilen Comonomers Acrylamid und des hydrophoben Comonomers SM auf das viskoelastische Verhalten untersucht. Hierzu wurden Gele hergestellt die abweichende Gehalte von 2 mol-% SM aufweisen. Diese können kombinatorisch unter den Gesichtspunkten der dynamischen Moduln und τ_{MM} mit konventionellen Proben verglichen werden, in denen entweder der AM-Gehalt oder die relative SM-Blocklänge identisch sind.

Es wurden Proben untersucht, die einen Mizellbildnerkonzentrationsbereich bis zur Grenzkonzentration aufweisen, da in diesem Bereich bereits im letzten Abschnitt 4.4.1 eine Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Synthese-Copolymergehalt nachgewiesen werden konnte.

Die in Tabelle 6 aufgeführten Proben 5/4-5-243/800; 7,5/4-7,5-243/800 und 5/6-5-243/800 enthalten den doppelten und den dreifachen Anteil an SM im Vergleich zur Originalrezeptur von Tuncaboylu, siehe Spalte 6. [22] In Probe 10/1-10-243/800 ist die SM-Konzentration um die Hälfte reduziert.

Tabelle 6: Aufstellung über die resultierenden relativen SM-Blocklängen in Gel-Proben mit einem vielfachen SM-Anteil (zwischen 0,5 und 3) von 2 mol-%.

<i>Probe</i>	<i>Polymergehalt in %</i>	<i>EW(AM) g/L</i>	<i>EW(SM) g/L</i>	<i>mol-% SM</i>	<i>rel. SM-Anteil zu 2 mol-%</i>	<i>relative SM- Blocklänge</i>
10/1-10-243/800	9,57	91,4	4,3	1	0,5	1
5/4-5-243/800	5,43	45,7	8,6	4	2	2
7,5/4-7,5-243/800	8,15	68,55	12,9	4	2	3
5/6-5-243/800	5,86	45,7	12,9	6	3	3

Entsprechend sind die relativen SM-Blocklängen erhöht für die Proben 5/4-5-243/800; 7,5/4-7,5-243/800 und 5/6-5-243/800 in Relation zum eingesetzten Gesamtmonomergehalt, siehe Spalte 7 in Tabelle 6. Bei der Probe 10/1-10-243/800 ist z. B. die relative SM-Blocklänge erniedrigt bezogen auf den konventionell verwendeten Anteil von 2 mol-% SM.

Durch den Verdünnungsschritt auf 1 % Copolymergehalt, sind die SM-Block-Konzentrationen um den Faktor aus Spalte 6 (Tabelle 6) verändert, im Vergleich zu konventionell hergestellten Gelen mit 2 mol-% SM eines vergleichbaren Copolymergehalts.

Die dynamischen Moduln der 1 %-igen Proben der Gele aus Tabelle 6 (in den folgenden Abbildungen 38 bis 40 als grüne Symbole gekennzeichnet) wurden mit den Proben identischer relativer SM-Blocklänge aus Tabelle 5 (rote Symbole) und mit Proben eines identischem AM-Gehalts aus Tabelle 5 (schwarze Symbole) verglichen.

In Abbildung 38 sind die dynamischen Moduln von 10/1-1-60/440 (grün), 10/2-1-60/440 (schwarz) und 5/2-1-60/440 (rot) bei 35 °C gegen die Kreisfrequenz ω aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Proben mit der identischen relativen SM-Blocklänge 1 nahezu kongruente dynamische Moduln aufweisen. Es handelt sich dabei um die Proben 10/1-1-60/440 und 5/2-1-60/440. Die dynamischen Moduln der Vergleichsprobe 10/2-1-60/440 der SM-Blocklänge 2 und mit identischem AM-Gehalt wie Probe 10/1-1- weichen merklich von den dynamischen Moduln der Proben mit der SM-Blocklänge 1 ab. Ein Einfluss des AM-Gehalts auf das viskoelastische Verhalten ist somit gering. Die unterschiedliche SM-Block-Konzentration (Faktor 0,5) zwischen 10/1-1- und 5/2-1-Proben scheint keinen wesentlichen Einfluss zu haben auf das viskoelastische Verhalten.

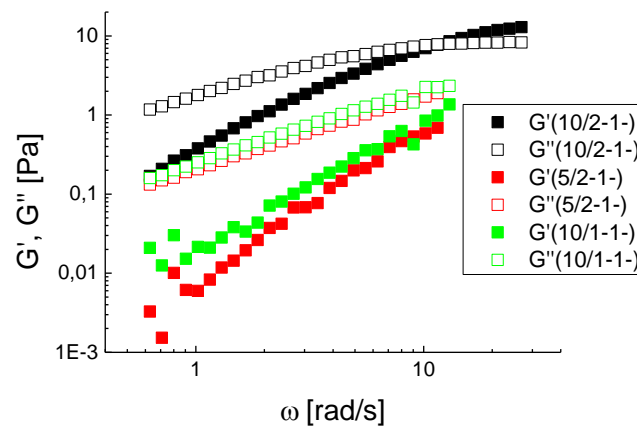


Abbildung 38: dynamische Moduln G' und G'' der Proben 10/1-1-60/440 (grün), 10/2-1-60/440 (schwarz) und 5/2-1-60/440 (rot) aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω ; voll: G' , ungefüllt: G'' bei 35 °C

In Abbildung 39 sind die dynamischen Moduln von 5/4-1-60/584 (grün), 10/2-1-60/584 (rot) und 5/2-1-60/584 (schwarz) bei 35 °C gegen die Kreisfrequenz ω aufgetragen. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die Proben mit der identischen relativen SM-Blocklänge 2 nahezu kongruente dynamische Moduln aufweisen. Es handelt sich dabei um die Proben 10/2-1-60/584 und 5/4-1-60/584. Die dynamischen Moduln der Vergleichsprobe 5/2-1-60/584 der SM-Blocklänge 1 und mit identischem AM-Gehalt wie Probe 5/4-1, weichen merklich von den beiden anderen Proben der SM-Blocklänge 2 ab. Ein Einfluss des AM-Gehalts auf das viskoelastische Verhalten kann somit ausgeschlossen werden. Die unterschiedliche SM-Block-Konzentration (Faktor 2) zwischen 10/2-1- und 5/4-1-Proben scheint keinen Einfluss zu haben auf das viskoelastische Verhalten.

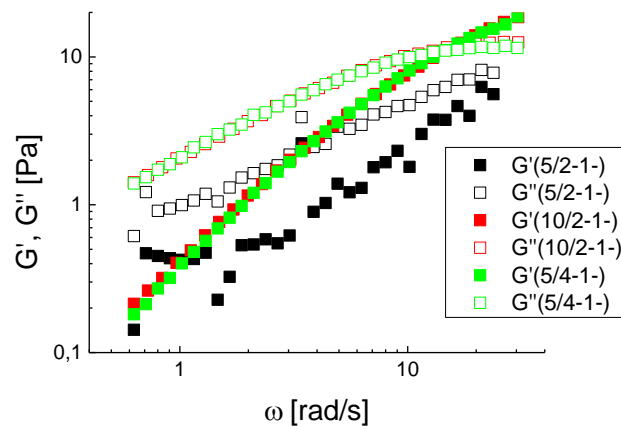


Abbildung 39: dynamische Moduln G' und G'' der Proben 5/4-1-60/584 (grün), 10/2-1-60/584 (rot) und 5/2-1-60/584 (schwarz) aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω ; voll: G' , ungefüllt: G'' bei 35 °C

In Abbildung 40 sind die dynamischen Moduln von 7,5/4-1-177/584 (grün), 15/2-1-177/584 (rot) und 7,5/2-1-60/584 (schwarz) bei 25 °C gegen die Kreisfrequenz ω aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Proben mit der identischen relativen SM-Blocklänge 3 nahezu kongruente dynamische Moduln aufweisen. Es handelt sich dabei um die Proben 15/2-1-177/584 und 7,5/4-1-177/584. Die dynamischen Moduln der Vergleichsprobe 7,5/2-1-177/584 der SM-Blocklänge 1,5 und mit identischem AM-Gehalt weichen merklich von den beiden anderen Proben der SM-Blocklänge 3 ab. Ein Einfluss des AM-Gehalts auf das viskoelastische Verhalten kann somit ausgeschlossen werden. Die unterschiedliche SM-Block-Konzentration (Faktor 2) zwischen 15/2-1- und 7,5/4-1-Proben scheint bei dieser SDS- und NaCl-Konzentration keinen Einfluss zu haben auf das viskoelastische Verhalten.

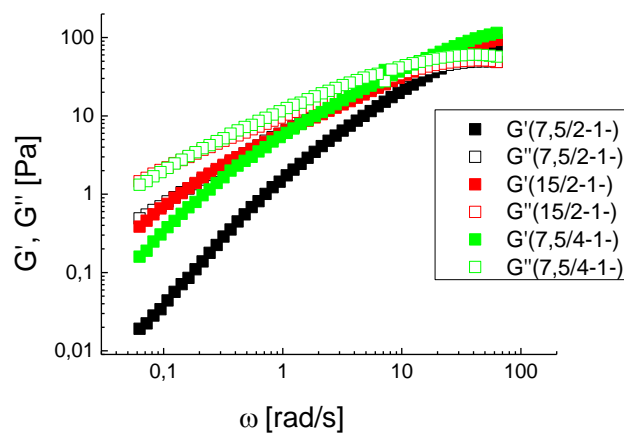


Abbildung 40: dynamische Moduln G' und G'' der Proben 7,5/4-1-177/584 (schwarz), 15/2-1-177/584 (rot) und 7,5/2-1-177/584 (grün) aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω ; voll: G' , ungefüllt: G'' bei 25 °C

Neben der Untersuchung der dynamischen Moduln werden im Folgenden noch die Relaxationszeiten nach relativer SM-Blocklänge und Salzgehalt bei 60 mM SDS miteinander verglichen.

In Abbildung 41 sind die Relaxationszeiten τ_{MM} , die aus dem Schnittpunkt von G' und G'' erhalten wurden, bei 60 mM SDS dargestellt. Sie sind aufgetragen gegen die NaCl-Konzentration und farblich gruppiert nach relativer SM-Blocklänge. Die schwarzen Darstellungen zeigen die τ_{MM} der relativen SM-Blocklänge 1, die grünen Darstellungen zeigen die τ_{MM} der relativen SM-Blocklänge 2 und die blauen Darstellungen zeigen die τ_{MM} der relativen SM-Blocklänge 3. Die Symbole und die Verbindungen zwischen den Symbolen indizieren die Abweichung von den Standardsynthesebedingungen der Gele. 1 %-ige Proben aus Gelen mit 2 mol-% SM (Standardsynthesebedingungen) sind gekennzeichnet durch gefüllte Symbole mit durchgehenden Linien. 1 %-ige Proben aus Gelen die aus Variationen der Comonomergehalte von den konventionellen Synthesebedingungen hervorgegangen sind, sind durch ungefüllte Symbole und gestrichelte bzw. gepunktete Linien gekennzeichnet. Auf der linken Seite sind die Relaxationszeiten bei 25 und auf der rechten Seite bei 35 °C getrennt voneinander aufgeführt. Wie aus Abbildung 38 zu entnehmen ist, sind die Relaxationszeiten bei den Proben mit der relativen SM-

Blocklänge 1 nicht über den Schnittpunkt von G' und G'' bestimmbar, daher wurden der Vollständigkeit halber die Relaxationszeiten bei 25 °C in Abbildung 41 (links) zusätzlich dargestellt.

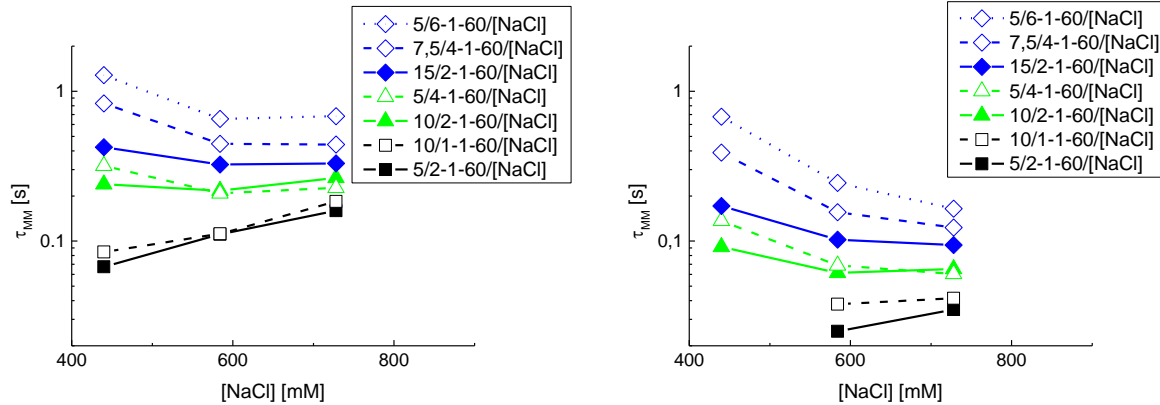


Abbildung 41: Terminale Relaxationszeiten τ_{MM} bei 60 mM SDS und Variation des Salzgehaltes, links 25 und rechts 35 °C

Abbildung 41 (links) ist zu entnehmen, dass bei den Vertretern der relativen SM-Blocklänge 1 (schwarze Symbole) nahezu identische τ_{MM} über die drei Salzkonzentrationen gemessen wurden. Gleiches Verhalten zeigt sich für die Vertreter 10/2-1 und 5/4-1 der Blocklänge 2 (grüne Symbole). Auf eine Darstellung, wie Abbildung 37 - links, in der die Relaxationszeiten gegen die relative SM-Blocklänge aufgetragen ist, wird an dieser Stelle verzichtet, da die Relaxationszeiten von den 1%-Proben deren Gele von den Standardsynthesebedingungen abweichen quasi identisch sind und ebenso eine Abhängigkeit von der relativen SM-Blocklänge vorliegt.

Die Proben der relativen SM-Blocklänge 3 (blaue Symbole) weisen über die unterschiedlichen Salzgehalte ähnliche Relaxationszeiten auf und heben sich als Gruppe von den Relaxationszeiten ab, deren Proben kürzere relative SM-Blocklängen aufweisen. Die Vertreter der relativen SM-Blocklänge 3 weisen zusätzlich eine deutliche Abhängigkeit der Relaxationszeit von der SM-Block-Konzentration bzw. des AM-Gehalts auf.

Bei hohen SDS-Konzentrationen von 177 mM wurde bei den konventionell hergestellten Gelen an den 1%-igen Proben eine Abnahme der Relaxationszeit mit der Salzkonzentration auf einen minimalen Wert bei 728 mM NaCl festgestellt (siehe Abbildung 37, rechts).

In Anlehnung an diesen Befund für konventionell hergestellte Gele, wird an dieser Stelle überprüft inwiefern die gesteigerte SM-Block-Konzentration bei hohen SDS- und NaCl-Konzentrationen einen Einfluss auf τ_{MM} hat. In Abbildung 42 sind die Relaxationszeiten bei 177 mM SDS und 728 mM NaCl gegen die relative SM-Blocklänge aufgetragen für 25 (links) und 35 °C (rechts). Bei 35 °C ist zu erkennen, dass bei der relativen SM-Blocklänge 3 bei der Probe 5/6-1, die eine dreifache Konzentration an SM-Blöcken enthält, nur eine moderate Abweichung zu Probe 15/2-1 vorliegt. Die Probe 7,5/4-1 weist eine nahezu identische Relaxationszeit wie die Probe 15/2-1 auf. Bei 25 °C zeigen sich größere Abweichungen von τ_{MM} bei 15/2-1 und 5/6-1.

Die Probe 5/4-1, welche die doppelte SM-Blockkonzentration der relativen SM-Blocklänge 2, im Vergleich zur Probe 10/2-1 enthält, zeigt bei beiden Temperaturen keine nennenswerten τ_{MM} -Abweichungen, die Relaxationszeiten von 10/2-1 und 5/4-1 sind nahezu identisch.

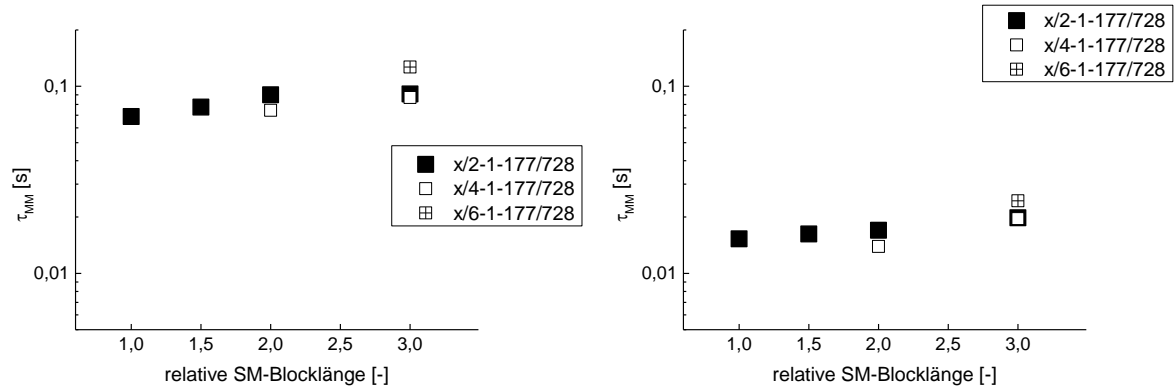


Abbildung 42: terminale Relaxationszeiten τ_{MM} gemessen bei 728 mM NaCl für 177 mM SDS aufgetragen gegen unterschiedliche relative SM-Blocklängen. Links: bei 25 °C. Rechts: bei 35 °C.

5 Zusammenfassende Auswertung der Rheologieergebnisse

Die Werte des Speichermoduls $G'(\omega)$ sowie der Nullviskosität η_0 nehmen in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration bis zu einer Grenzkonzentration in jeder Messreihe ab, siehe Abbildungen 23, 32 und 33. Oberhalb dieser Grenzkonzentration der Mizellbildner steigen die $G'(\omega)$ - und η_0 -Werte an. An der Grenzkonzentration beträgt die Nullviskosität von 5/2-1 bei 25 °C noch ca. 50 mPas, siehe Abbildung 30. Dies ist ein sehr geringer Wert, der noch mit einem Kegel-Platte-Rheometer messbar ist. Die Netzwerkstruktur ist bei dieser Mizellbildnerkonzentration komplett aufgelöst.

Chassenieux berichtet über dynamische und kinetisch eingefrorene hydrophobe Assoziationen in amphiphilen Blockcopolymeren. [27] Bei einer starken hydrophoben Wechselwirkung können die Lebenszeiten weit oberhalb der experimentellen Messzeit liegen und die hydrophoben Domänen als eingefroren angesehen werden. In dynamischen Domänen können sich die hydrophoben Blöcke innerhalb der Messzeit dynamisch an hydrophoben Assoziationen beteiligen und sich aus ihnen befreien.[27] Das Hauptkriterium nach dem eine Domäne dynamisch oder eingefroren ist, ist die Grenzflächenspannung zwischen Solvophob (hier: der hydrophobe SM-Block im Copolymer) und dem Lösungsmittel (Wasser), untergeordnet sind sterische Behinderungen der hydrophoben Blöcke untereinander.[27, 118] Durch Zugabe eines Tensids wird die Grenzflächenspannung reduziert, da sich die Tensidmoleküle um den hydrophoben Block anlagern und die energetischen Kosten für die Extraktion eines solvophoben Blocks in das Lösungsmittel verringern. Die Tensidzugabe bewirkt eine Erniedrigung der Lebensdauer von hydrophoben Assoziationen, die sogenannte Austauschrate (Assoziation und Dissoziation) nimmt zu.[119]

Die Ergebnisse von Chassenieux lassen sich möglicherweise auf dieses System anwenden. Aggregate aus SM-Blöcken liegen bei fehlender oder sehr geringer Mizellbildnerkonzentration als Resultat schlechter Lösungsmittelbedingungen, z. B. in Gegenwart von reinem Wasser als statische Partikel vor. Es ist ein hoher Energiebeitrag erforderlich um einen SM-Block aus dem Aggregat in die Wasserphase zu extrahieren. Aufgrund der hohen Energiebarriere erscheint das System quasi-chemisch vernetzt, da die für ein physikalisches Netzwerk charakteristische Bindungslebenszeit signifikant erhöht ist und instrumentell nicht messbar ist. Das für ein quasi-chemisches Netzwerk typische Anzeichen, der ω -unabhängige Speichermodul $G'(\omega)$ konnte bei geringen Mizellbildnergehalten dokumentiert werden, siehe Abbildung 25 – links.

Eine Zunahme der Tensidkonzentration bewirkt eine Abnahme der Grenzflächenenergie, da infolge der amphiphilen Natur der Tenside diese wahrscheinlich auf den SM-Block-Aggregaten adsorbieren und eine phasenvermittelnde Wirkung zwischen hydrophoben SM-Block und Wasserphase schaffen. Die Wahrscheinlichkeit als sogenannte Austauschrate für einen hydrophoben SM-Block in die Wasserphase überzugehen steigt mit der Tensidkonzentration bzw. mit der Mizellbildnerkonzentration (Lösungsmittelqualität). Infolgedessen ist es zu erklären, dass mit zunehmender Mizellbildnerkonzentration ein moderat frequenzabhängiger Speichermodul messbar wird. Es konnte ein Maxwell-artiges Verhalten, mit einer geringeren Frequenzabhängigkeit der dynamischen Moduln im Bereich

niedriger Mizellbildnerkonzentrationen unterhalb der Grenzkonzentration dokumentiert werden, siehe Abbildung 25 – links. Die dynamischen Moduln ähneln aufgrund der flachen Steigungen dem temporären Netzwerkmodell. Mit zunehmender Mizellbildnerkonzentration nehmen die dynamischen Moduln, die terminalen Relaxationszeiten τ_{MM} und die Nullviskositäten ab. Es konnte gezeigt werden, dass die terminalen Relaxationszeiten von der relativen SM-Blocklänge abhängig sind, siehe Abbildung 37, links. Eine steigende hydrophobe SM-Blocklänge vergrößert die Relaxationszeit.[16, 27, 120–122] Die SM-Block-Aggregationszahlen nehmen zu je länger die hydrophoben Blöcke sind [123]. Höhere Aggregationszahlen solvophober Blöcke führen zu höheren Relaxationszeiten [27, 123]. Je hydrophober die Monomere und je länger die hydrophoben Blöcke sind, desto stärker ist die hydrophobe Wechselwirkung [34, 74] und umso größer ist die resultierende Relaxationszeit im nichttensidvermittelten Bereich, z. B. bei 60 mM SDS und 440 mM NaCl. [124] Längere SM-Blöcke weisen eine gesteigerte Aggregationstendenz auf und eine erhöhte SM-Blockkonzentration kann zusätzlich zu größeren Aggregationszahlen der SM-Blöcke führen. Es handelt sich somit um zwei Einflüsse die größere Mizellen zur Solvation erfordern und sich als relaxationszeitsteigernd auswirken können. Anhand der gesteigerten Verdickungseigenschaften längerer SM-Blöcke, lässt sich die mit der relativen SM-Blocklänge ansteigende Grenzkonzentration der Mizellbildner erklären. Vergleiche hierzu das Ergebnis eines Faktors von ca. 10 in der Viskosität von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge 1 und 2 bei identischen Mizellbildnerkonzentration, z.B. der Proben 5/2-1 und 10/2-1 bei einer Mizellbildnerkonzentration von 68 mM SDS und 224 mM NaCl in Abbildung 30 und Abbildung 31.

Die scherratenabhängigen Viskositäten in dem Bereich dieser Mizellbildnerkonzentration weisen allesamt Scherverdickung auf, die gefolgt sind von einer Scherverdünnung. Das Phänomen der Scherverdickung mit anschließender Scherverdünnung ist typisch für temporär-assoziierende Systeme. [7, 75, 125] Wenn das Material verschert oder verstreckt wird, resultiert eine Scherspannung. Das Material kompensiert die Scherspannung durch Dehnung der Ketten. Für die assoziierbaren Gruppen, in den gestreckten Ketten, steigt die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung intermolekularer Assoziationen. Es erfolgt eine Verschiebung des Gleichgewichts von intramolekularen Assoziationen zu intermolekularen (netzwerkbildenden) Assoziationen der hydrophoben Blöcke, die Viskosität steigt.[16] Wird die Scherspannung weiter erhöht, dann lösen sich die intermolekularen Assoziationen und die Viskosität nimmt ab. Es ist aufgrund der Tendenz zur intramolekularen Assoziation der SM-Blöcke unterhalb der Grenzkonzentration anzunehmen, dass die Lösungsmittelbedingungen schlecht sind. Die schlechte Löslichkeit führt zur Knäuelkontraktion. Dieser Zustand wirkt der intermolekularen Assoziation entgegen. Oberhalb der Grenzkonzentration des Mizellbildners ist keine Scherverdickung festzustellen, es erfolgt lediglich eine Scherverdünnung bei hohen Scherraten. In der Literatur ist beschrieben, dass bei hohen Copolymerkonzentrationen oder bei hohen Molmassen der Effekt einer Scherverdickung ausbleibt, weil vorwiegend intermolekulare Assoziationen vorliegen. [126, 127] Eine ausbleibende Scherverdickung oberhalb der Grenzkonzentration des Mizellbildners weist somit auf eine vorwiegend intermolekulare Assoziation der SM-Blöcke hin. Somit ist davon auszugehen, dass gute

Lösungsmittelbedingungen vorliegen die das Ausbilden von intermolekularen Assoziationen, bei konstanter Copolymerkonzentration, fördern.

In dem Bereich oberhalb der Grenzkonzentration ist mit ansteigender Mizellbildnerkonzentration eine Zunahme der dynamischen Moduln und der Viskositätswerte festzustellen. Nach dem Syntheseverfahren ist bekannt, dass eine Mindest-Mizellgröße erforderlich ist, um SM-Monomere innerhalb von Mizellen zu solvatisieren. Demnach muss dieselbe Bedingung auch für das SM-Block enthaltene Copolymer gelten. Vermutlich ist an der Grenzkonzentration der Mizellbildner eine durchschnittliche Mizellgröße erreicht, bei der jeweils ein hydrophober SM-Block innerhalb des Kompartiments einer Mizelle solvatisiert ist. In diesem Fall ist eine Vernetzung unmöglich und es werden niedrige Viskositäten, von ca. 50 mPas, wie für Probe 5/2-1 erzielt. Ein zusätzliches Indiz für die Einzel-SM-Block-Solvatation liefert die jeweilige Grenzkonzentration der Mizellbildner für unterschiedliche relative SM-Blocklängen anhand der Nullviskositätsminima. Die nötigen Grenzkonzentrationen für das Minimum sind proportional zu den in den Proben enthaltenen relativen SM-Blocklängen, vergleiche die Mizellbildnerkonzentration der minimalen Nullviskositäten der Proben 5/2-1, 10/2-1 und 15/2-1 in Abschnitt 4.2.2.1. Die charakteristische Größe der Mizellen ist demnach für das Auflösen des Netzwerks entscheidender als deren Konzentration. Ein Auflösen des hydrophob assoziierten Netzwerks kommt in diesem Fall nicht, wie in der Literatur beschrieben, durch maximale Erhöhung der Mizellkonzentration vor, [38, 128–131] sondern bei mittleren Konzentrationen des Mizellbildners. Ebenso ist ein Indiz für die Mizell-vermittelte Netzbildung die Temperaturabhängigkeit der Nullviskosität oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Eine Temperaturabhängigkeit der Mizellen scheint ursächlich zu sein für die Abnahme der Viskosität bei hohen Temperaturen, denn mit Temperaturerhöhung nimmt die Mizellgröße (Aggregationszahl als Anzahl Tenside pro Mizelle) und einhergehend nimmt die Anzahl an solvatisierbaren SM-Blöcken innerhalb der Mizellen (Funktionalität) ab.[80]

Die Mizellgröße wird über die Salzkonzentration eingestellt. Ein Vergleich von 10/2-1-Proben unterschiedlicher SDS-Konzentrationen oberhalb der Grenzkonzentration hat gezeigt, dass die dynamischen Moduln bei identischen NaCl-Konzentrationen immer dieselben Messergebnisse aufwiesen, siehe Abbildung 36. Das impliziert, dass bei ausreichend SDS dieselben Netzwerke (mizellvermittelt) bei identischer NaCl-Konzentration vorliegen. Denn die Funktionalität abgehender Kettenenden bzw. die Anzahl solvatisierter SM-Blöcke pro Mizelle sind möglicherweise in den SDS-unterschiedlichen-Proben identisch.

Bei niedrigen SDS-Konzentrationen (unterhalb der Grenzkonzentration) und NaCl-Konzentrationen oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner steigen ebenso die dynamischen Moduln mit dem Salzgehalt an (siehe Abbildung 35), dies indiziert eine mizellvermittelte Netzbildung. Die Relaxationszeiten τ_{MM} sind allerdings für die niedrige SDS-Konzentration von 60 mM viel höher als bei SDS-Konzentrationen oberhalb der Grenzkonzentration von 177 mM bei identischen Salzgehalten, vergleiche hierzu die inverse Frequenz bei $G' = G''$ in den Abbildungen 34 und 35. Chassenieux und Mitarbeiter berichten, dass es durch sterische Hinderungen zu einer Steigerung der Relaxationszeit

kommen kann. [27] Dies könnte an der verringerten Mizellkonzentration bei 60 mM SDS im Vergleich zu 177 mM SDS liegen, denn die in der Probe enthaltenen SM-Blöcke werden wahrscheinlich auf weniger Mizellen aufgeteilt. Siehe hierzu in Abbildung 43 die modellhafte Belegung der Mizellen durch SM-Blöcke bei hoher Mizellkonzentration (links) und bei niedriger Mizellkonzentration (rechts).

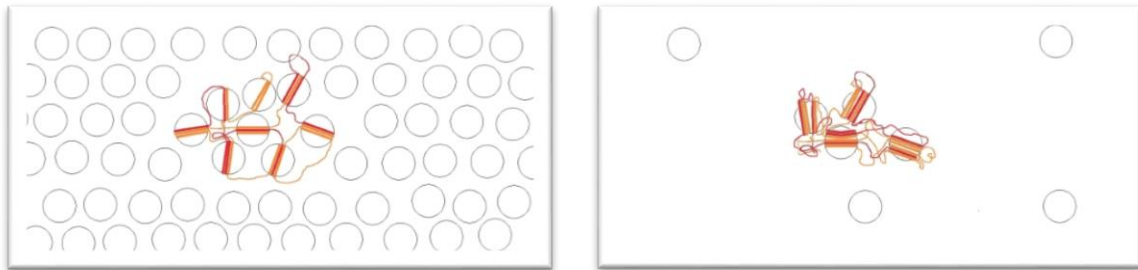


Abbildung 43: Modell eines Aggregates aus 8 Copolymerketten, bestehend aus 3 SM- und 2 AM-Blöcken. Links: Bei einer SDS-Konzentration von z.B. 177 mM SDS und einer NaCl-Konzentration von 440 mM, die durchschnittliche SM-Block-Aggregationszahl innerhalb der Mizelle ergibt sich zu 3. Rechts: Bei unzureichender SDS-Konzentration z.B. bei 60 mM SDS und einer NaCl-Konzentration von 440 mM. Die durchschnittliche SM-Block-Aggregationszahl pro Mizelle ergibt sich zu 6.

Die Modulerhöhung durch eine erhöhte Funktionalität weist auf eine Anwendbarkeit des Phantomnetzwerkmodells hin.

Im Gegensatz zu den terminalen Relaxationszeiten unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner, weisen die Relaxationszeiten τ_{MM} oberhalb der Grenzkonzentration keine Abhängigkeit von der relativen SM-Blocklänge auf. Dieser Sachverhalt ist dokumentiert durch die τ_{MM} -Auftragung von Proben bei hoher Mizellbildnerkonzentration z. B. mit 177 mM SDS und 728 mM NaCl gegen die relative SM-Blocklänge, siehe Abbildung 42, rechts. Dieser Befund impliziert, dass es sich um einen ungehinderten und dynamischen Assoziations-Dissoziationsmechanismus eines SM-Blocks handeln könnte, da die Relaxationszeiten für unterschiedliche relative SM-Blocklängen einheitlich und deutlich geringer sind als unterhalb der Grenzkonzentration im nichtmizellvermittelnden Netzwerk. Man kann annehmen, dass die SM-Blöcke innerhalb der Mizellen gut gelöst sind und keine anziehenden Wechselwirkungen untereinander erfahren, da innerhalb der Mizellen keine hydrophoben Wechselwirkungen bzw. keine Grenzflächenenergie wirksam ist. Wie eingangs des Kapitels in Anlehnung an die Arbeiten von Chassenieux [27] berichtet wurde, entscheidet sich durch die wirkende Grenzflächenspannung, ob eine dynamische oder statische Assoziation vorliegt. Bei Zunahme der SM-Block-Konzentration der relativen SM-Blocklänge 3 von Probe 5/6-1-177/728 ist allerdings eine Zunahme von τ_{MM} festzustellen. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um eine zunehmende gegenseitige sterische Hinderung der mizellar-solvatisierten SM-Blöcke, weil diese auf weniger Mizellen aufgeteilt werden, ähnlich wie ein System mit einer geringen Mizellkonzentration, dargestellt in Abbildung 43, rechts.

Die dynamischen Moduln G' und G'' im Bereich hoher Mizellbildnerkonzentrationen verlaufen parallel bzw. es konnte festgestellt werden, dass mit Zunahme der Copolymerkonzentration kongruente Verläufe eingestellt werden können. Diese Befunde

sind dokumentiert für 5/2-5-, 10/2-2- und 15/2-1- bzw. 15/2-2,7-Proben. Zusätzlich gibt es einen Trend, der z. B. für 10/2-2 und 15/2-1-Proben beobachtet wurde. Möglicherweise gibt es einen Zusammenhang zwischen der Mizellbildnerkonzentration und der wirksamen bzw. effektiven Copolymerkonzentration. Da oberhalb der Grenzkonzentration verbesserte Lösungsmittelbedingungen vorliegen, dokumentiert durch das Ausbleiben der Scherverdickung, durchdringen die Ketten mehr Volumen als unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Das System könnte somit durch Erhöhung der Mizellbildnerkonzentration näher in den Bereich der Verschlaufungskonzentration überführt werden. Ein Indiz für diese These ist der Befund, dass der kongruente Verlauf der dynamischen Moduln mit dem Vorliegen der Verschlaufungskonzentration zusammenhängt. Dies ist dokumentiert durch die Probe 15/2- bei hohen Mizellbildnerkonzentrationen anhand der Auftragung η_0 gegen c und den Verläufen der entsprechenden Copolymerkonzentrationsabhängigen dynamischen Moduln. Die vorhergesagte Verschlaufungskonzentration liegt bei ca. 1,25 - 2,5 %, Probe 15/2-2,7 zeigt das Verhalten kongruent verlaufender dynamischer Moduln auf, vergleiche Abbildung 29 mit Abschnitt 4.1.

Da auch unterhalb der ermittelten Verschlaufungskonzentration, im Bereich hoher Mizellbildnerkonzentrationen die dynamischen Moduln zu identischen Frequenzabhängigkeiten neigen, muss es neben der Copolymerkonzentrationsabhängigkeit noch eine weitere Ursache geben. Dies wird indiziert durch einen kongruenten Frequenzbereich der dynamischen Moduln, welcher sich in Richtung kleinerer Kreisfrequenzen mit Zunahme der Mizellbildnerkonzentration ausprägt, dokumentiert an Probe 15/2-1, siehe Abbildung 27.

Tuncaboylu hat ebenfalls kongruente Verläufe der dynamischen Moduln bei hohen Mizellbildnerkonzentrationen beobachtet, diese zeigten sich unterhalb von $1/\tau_{MM}$ über den gemessenen Frequenzbereich. [22] Tuncaboylu hat dieses Verhalten fälschlicherweise für einen Sol-Gel-Übergang gehalten. Da die Experimente von Tuncaboylu ausschließlich bei hohen Mizellbildnerkonzentrationen durchgeführt wurden, konnte keine sukzessive Zunahme des kongruenten Frequenzbereichs der dynamischen Moduln beobachtet werden. Ein Sol-Gel-Übergang kann somit als Befund ausgeschlossen werden. Die Gruppe Narita et al. gehen bei dem Befund von Tuncaboylu von einem Rouse-Typ-Verhalten aus und halten die Begründung eines Sol-Gel-Übergangs für eine falsche Interpretation der Messergebnisse. [25] Sie weisen auf sogenannte assoziative Rouse-Moden hin, die sich ebenfalls durch einen kongruenten Bereich der dynamischen Moduln darstellen (es resultiert ebenfalls eine Frequenzabhängigkeit von 0,5). [26]

Für temporär-assoziierende Systeme kann eine Rouse-typische Frequenzabhängigkeit unterhalb der Relaxationsfrequenz $1/\tau_{MM} = 1/\tau_x$ auftreten, die als assoziative-Rouse-Moden bezeichnet wird. Im Falle von assoziativen-Rouse-Moden lösen sich einzelne hydrophobe Segmente einzelner Ketten, welche die Hauptkette durch eine Vielzahl von hydrophoben Assoziationen (N) in ihrer Rouse-Bewegung einschränken. Je mehr SM-Blöcke assoziiert sind, desto breiter wird der kongruente Frequenzbereich der dynamischen Moduln, bzw. der subdiffusive Bereich, bis letztlich alle Assoziationen bei niedrigen Frequenzen bei $1/\tau_A$ relaxiert sind und das System fließt. Im Theorieteil wird ausgeführt,

dass für das Rouse-typische Verhalten die enthaltenen Sticker ein höheres Assoziationsraten zu Dissoziationsraten-Verhältnis aufweisen müssen, damit ein hoher Anteil an Sticker pro Kette Assoziationen eingehen kann und sich das Rouse-Typ-Verhalten darstellt. Ein ganz ähnlicher Zusammenhang ist festzustellen in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration, je höher diese ist, umso breiter wird der kongruente Frequenzbereich, also der mögliche Rouse-Typ-Bereich. Dies wurde dokumentiert anhand der Probe 15/2-1 durch Mizellbildnerkonzentrationsvariationen oberhalb der Grenzkonzentration, siehe Abbildung 27. Es ist denkbar, dass durch die erhöhte Mizellgröße mehr SM-Blöcke pro Kette für assoziative Rouse-Moden akquiriert werden können. Für eine folgerichtige Anwendung dieser Theorie spricht, dass bei hohen Mizellbildnerkonzentrationen kleine und einheitliche τ_{MM} -Werte für unterschiedliche relative SM-Blocklängen vorliegen. Dies weist auf eine dynamische Mizell-vermittelte Assoziation der SM-Blöcke hin, welche das nötige Verhältnis aus Assoziations- zu Dissoziationsrate zur Ausbildung des Rouse-Typs gewährleistet.

6 DLS-Ergebnisse

Das Ergebnis der dynamischen Lichtstreuung ist eine Autokorrelationsfunktion. Abbildung 44 stellt eine Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t) - 1 = g(t)$ dar, die über zwei Stufen abklingt. Die erste Stufe wird dem schnellen Prozess zugeordnet. Der schnelle Prozess ist sowohl in chemisch vernetzten und in physikalisch vernetzten Netzwerken vorzufinden. In chemisch vernetzten Systemen entspricht diese erste Stufe der kooperativen Diffusion von Netzketten zwischen zwei Verschlaufungspunkten oder zwei Vernetzungspunkten. De Gennes und Brochard zeigten, dass ebenfalls für physikalische Netzwerke nach dem Transient-Gel-Modell die erste Mode der kooperativen Diffusion von Netzketten zuzuordnen ist.[45, 46]

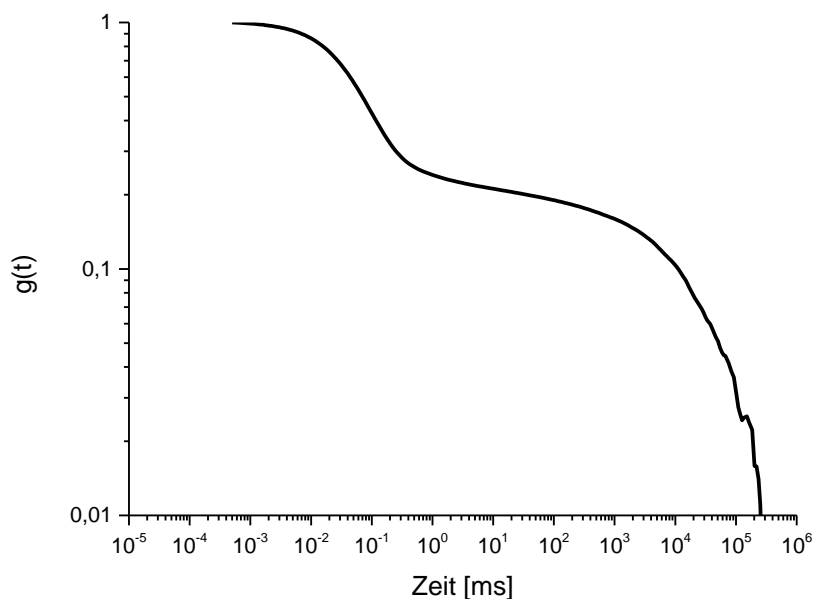


Abbildung 44: normierte Autokorrelationsfunktion $g(t)$ der Probe 10/2-1-28/80 bei einem Winkel von 90° und 35°C

Der zweite Prozess entspricht in physikalischen Netzwerken typischerweise der Lebenszeit einer transienten Bindung wie z. B. durch Wasserstoffbrücken, Metallkomplexe [132], hydrophober Wechselwirkung [133] oder ionischer Wechselwirkung. In chemisch unvollständig vernetzten Gelen ist diese zweite Mode der Relaxation Aggregaten zuzuordnen. [134, 135] Bei weiterem Reaktionsfortschritt wachsen die Aggregate zu einem Aggregat an, welches den gesamten Probenraum durchspannt. Die Mode ist in diesem Fall nicht mehr existent, weil die Korrelationsfunktion in unendlicher Zeit parallel zur x-Achse verläuft. [136, 137] Den horizontalen Verlauf könnte man als eine Mode für eine Bindung mit unendlicher Lebenszeit auffassen. In verschlauften Gelen berichten de Gennes und Brochard, dass der zweite Prozess generell nicht relaxieren kann und nur der erste schnelle Prozess, der sogenannte Gel-Prozess messbar ist. [45, 46]

Es wird im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, dass eine mittlere dritte q -unabhängige Relaxationsmode ab der Grenzkonzentration der Mizellbildner auftritt. In anderen Systemen mit temporären Vernetzungen, in denen die Assoziation des Copolymers zumeist über Öltröpfchen, in einer Öl-in-Wasser Emulsion, vermittelt stattfindet, werden ebenfalls diese drei Prozesse beschrieben. Entweder werden alle drei Prozesse als diffusiv beschrieben, d. h. $\tau^{-1} \propto q^2$ [138–140]; oder der schnelle und der langsame Prozess sind diffusiv und der mittlere Prozess q -unabhängig, $\tau^{-1} \propto q^0$. [25, 122, 141, 142]

In Abbildung 45 ist illustriert, wie an der Grenzkonzentration der Mizellbildner, durch Herabsetzen der SM-Block-Konzentration eine dritte Mode zwischen der langsamen und der schnellen Mode erscheint. Bei der Probe 5/6-1 tritt der mittlere Prozess erst bei höheren NaCl-Konzentrationen, bei 177 mM SDS und 728 mM NaCl in Erscheinung. Es handelt sich bei dem mittleren Prozess um eine nach de Gennes und Brochard's Transient-Gel-Modell nicht vorhergesagte Relaxation des Gels. [45, 46, 56, 134, 143, 144]

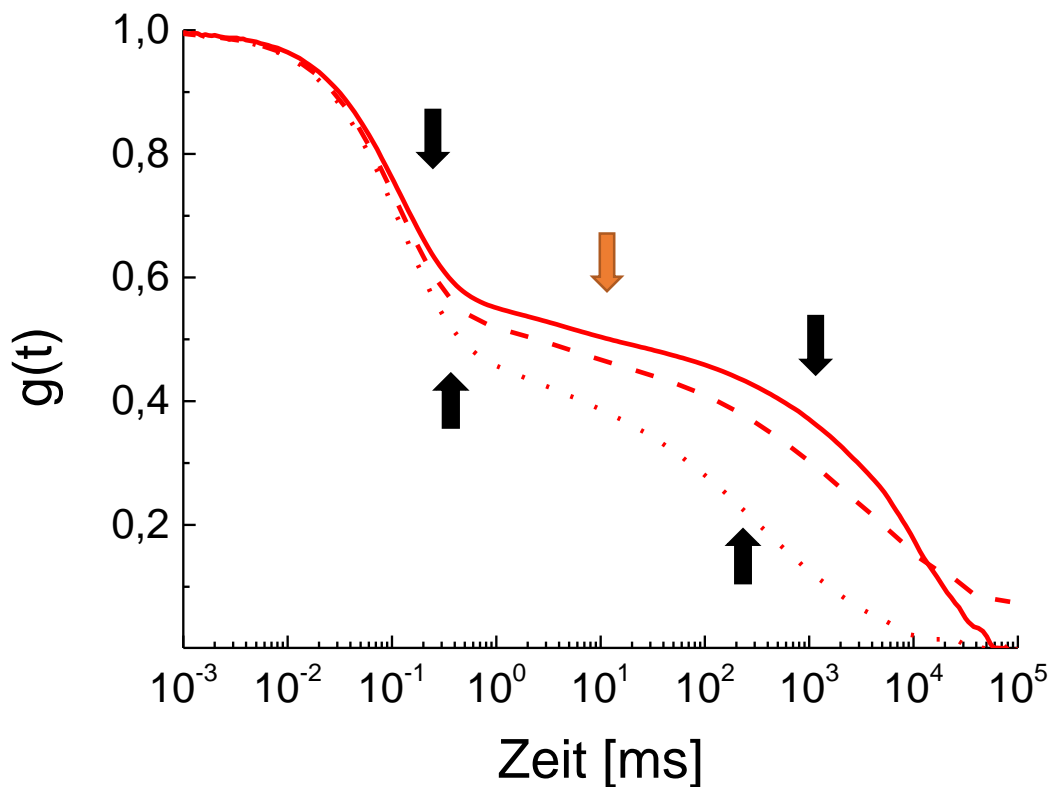


Abbildung 45: normierte Autokorrelationsfunktionen bei 35 °C und einem Streuwinkel von 50° von Proben der relativen SM-Blocklänge 4. Dritte winkelunabhängige Relaxationsmode $\Gamma(i)$ (roter Pfeil) bei 177 mM SDS und 584 mM NaCl vorhanden bei 15/2-1 (durchgezogen) und 7,5/4-1 (gestrichelt); fehlend bei 5/6-1 (gepunktet).

Deutlich ist der mittlere Prozess der Proben 15/2-1-177/584 und 7,5/4-1-177/584 anhand der Ableitung von $g(t)$ zu erkennen, der Verteilungsfunktion $-dg(t)/d \log(t)$. In Abbildung 46 sind die Ableitungen als $-dg(t)/d \log(t)$ der entsprechenden Proben aus Abbildung 45 aufgetragen gegen die Zeit in ms. Der mittlere Prozess ist gekennzeichnet durch einen roten Pfeil. Probe 5/6-1-177/584 enthält lediglich den schnellen und den langsamen Prozess.

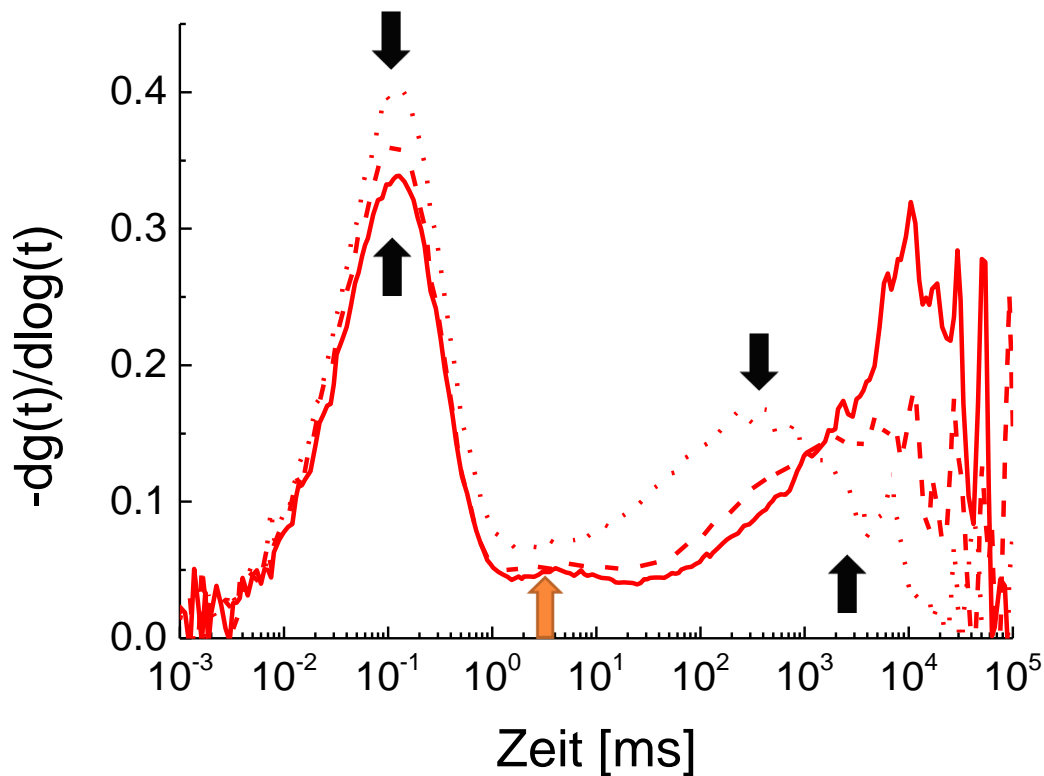


Abbildung 46: Verteilungsfunktionen von Proben der relativen SM-Blocklänge 4 bei 35 °C und einem Streuwinkel von 50°. Die dritte q-unabhängige Relaxationsmode $\Gamma(i)$ (roter Pfeil) bei 177 mM SDS und 584 mM NaCl, vorhanden bei 15/2-1 (durchgezogen) und 7,5/4-1 (gestrichelt); fehlend bei 5/6-1 (gepunktet).

Die Zuordnung der Streuquelle ist notwendig, um zu identifizieren von welcher Spezies in der Probe der Streuprozess verursacht wird. Der für den Streuprozess notwendige Kontrast ergibt sich aus der Differenz der Brechungsindizes von dem gelösten Stoff und dem des Lösungsmittels.

Der Brechungsindex n_D^{20} (Natrium-D-Linie, 20 °C) einer wässrigen SDS-Lösung der Konzentration von 800 mM ist 1,359 und unterscheidet sich kaum vom Lösungsmittel Wasser (1,332) [145], AM [146] und SM [147] weisen jeweils einen Brechungsindex von 1,45 auf. Es ist daher unwahrscheinlich, dass es sich bei den gemessenen Prozessen der DLS um SDS- oder Mizellstrukturen handelt, da der resultierende Kontrast von Wasser und SDS geringer ist als zwischen Wasser und dem Copolymer. Zum Beispiel deutet die Abnahme von $\tau(\text{fast})$, im Abschnitt 6.1.1, bei einer Konzentrationserhöhung der Mizellbildner, auf einen anderen Prozess hin, als einen Vorgang der mit der Relaxation heranwachsender Mizellen zu tun hätte. Man würde dann eine Zunahme der Relaxationszeit beobachten. Mizellstrukturen sind zwar indirekt involviert [29], insbesondere bei dem mittleren Prozess, allerdings sind die Streuprozesse nicht direkt mit Mizellstrukturen in Verbindung zu bringen.

6.1.1 Der schnelle Prozess

Im Folgenden werden die Ergebnisse der schnellen Relaxation diskutiert und die daraus erhaltenen Relaxationszeiten ($\tau(\text{fast})$) bzw. Diffusionskoeffizienten ($D(\text{fast})$) und dem Exponent (z) der die Winkelabhängigkeit charakterisiert, ausgedrückt durch die Gleichung:

$$D_{trans} = \frac{r}{2q^2}, \left(\Gamma = \frac{1}{\tau} \right) \quad (3-3).$$

Außerdem werden die Diffusionskoeffizienten in Korrelationslängen umgerechnet, um das System durch Auftragen gegen die Netzkettendichte zu untersuchen.

6.1.1.1 simultane Variation von SDS- und NaCl-Konzentration

Es werden die Messreihen 5/2-1-, 10/2-1- und 15/2-1- diskutiert. Bei diesen Proben wurde $\tau(\text{fast})$ in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration bei 35 °C gemessen und in Abbildung 47 gegeneinander aufgetragen. Zusätzlich werden die z Exponenten von q^z diskutiert. Die Relaxationszeiten von 1 %-igen sind in Abbildung 47 dargestellt für einen Streuwinkel von 90°. Die Werte jeder Messreihe durchschreiten jeweils ein Minimum mit ansteigender Mizellbildnerkonzentration. Das Minimum ist in der Nähe der Grenzkonzentration der Mizellbildner lokalisiert - ermittelt aus den Viskositätsmessungen, siehe Abschnitt 4.2.2.1. Die Relaxationszeit des schnellen Prozesses nimmt bis zur Grenzkonzentration ab, oberhalb der Grenzkonzentration steigen die $\tau(\text{fast})$ -Zeiten mit zunehmender Mizellbildnerkonzentration. Proben mit aufsteigendem Synthesepolymergehalt und entsprechend längeren SM-Blöcken erreichen das Minimum erst bei höheren Mizellbildnerkonzentration.

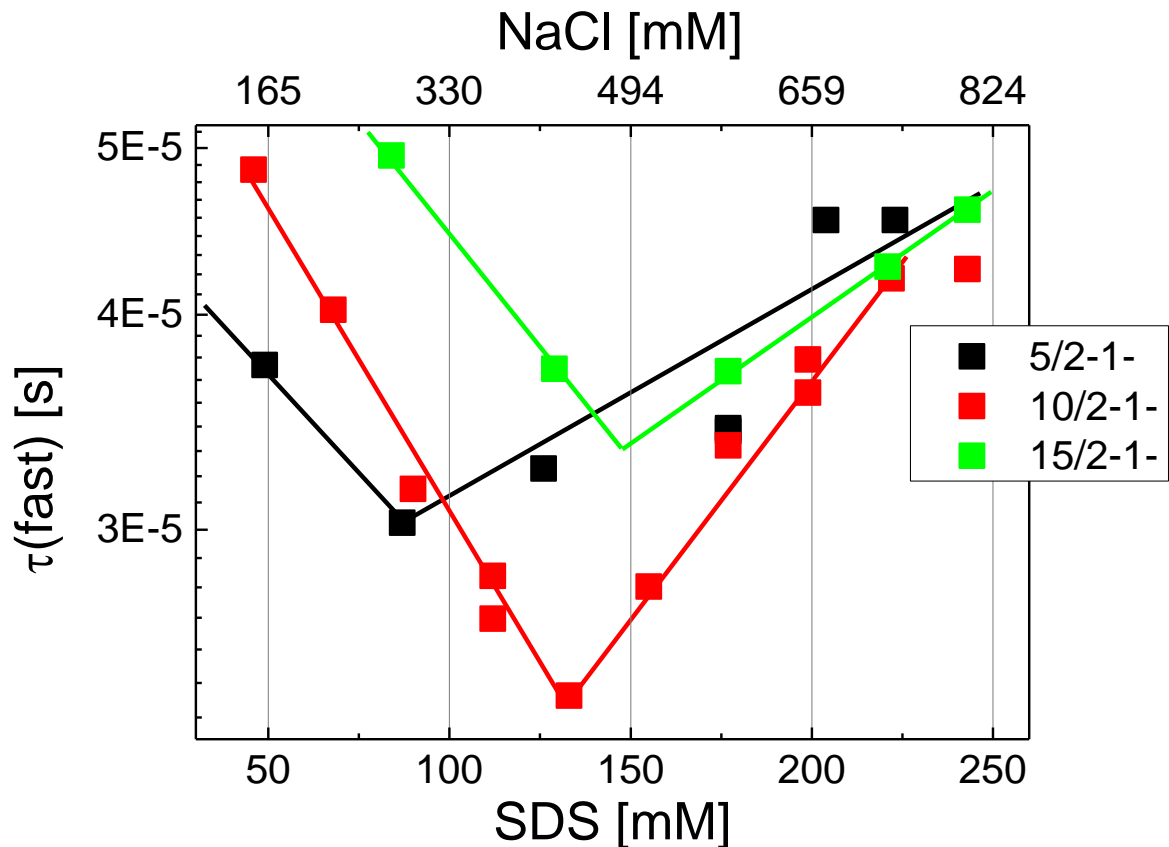


Abbildung 47: $\tau(\text{fast})$ gemessen an den Proben 5/2-1, 10/2-1 und 15/2-1 aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration bei einem Streuwinkel von 90° und 35°C .

Es ist präziser, anstatt der Relaxationszeit bei einem willkürlich gewählten Winkel, den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration anzugeben, da der Diffusionskoeffizient der Steigung der q -abhängigen Relaxationsraten bei unterschiedlichen Streuvektoren entspricht (siehe auch Ermittlung des Diffusionskoeffizienten auf S. 58). Abbildung 47 enthält lediglich die entsprechende Relaxationszeit eines Messwinkels bei 90° . Der Diffusionskoeffizient ist proportional zu $1/\tau(\text{fast})$. Eine entsprechende Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die Mizellbildnerkonzentration zeigt exakt den reziproken Verlauf wie die Relaxationszeit, deshalb ist es ausreichend diese Darstellung zu verwenden.

In Abbildung 48 sind die Exponenten z von den Proben 5/2-1-, 10/2-1- und 15/2-1- aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration. Durch die doppeltlogarithmische Auftragung von $\tau(\text{fast})$ gegen q wird als Steigung z erhalten, siehe auch Abschnitt 3.4.3. Der Exponent z der q -Abhängigkeit von $\tau(\text{fast})$ ist für 10/2-1-Proben unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner kleiner als -2 und weist bei allen Mizellbildnerkonzentration unterhalb der Grenzkonzentration konstante Werte von -2,4 auf, siehe rote horizontale Linie. Ab der Grenzkonzentration wird mit sukzessiver Zunahme der Mizellbildnerkonzentration eine proportionale Zunahme des Exponenten z auf -2 festgestellt.

Mit Zunahme der Mizellbildnerkonzentration ist ebenfalls für die weiteren Messreihen der Trend der Abnahme vom Betrag des Exponenten z zu erkennen. (Für die fortfolgenden Messungen des schnellen Prozesses im nächsten Abschnitt bei den 177 mM und den 60 mM SDS-Proben nimmt ebenfalls die q -Abhängigkeit mit Erhöhung der Salzkonzentration ab, diese z -Werte werden aufgrund der unnötigen Redundanz nicht dargestellt) Allerdings konnte keine von der Mizellbildnerkonzentration unabhängige Winkelabhängigkeit unterhalb der Grenzkonzentration für 5/2-1- und 15/2-1- Proben festgestellt werden (siehe horizontale Linie in Abbildung 48). Im Allgemeinen ist für alle Proben gleichsam eine moderate Abweichung vom typisch diffusiven Verhalten von ca. 20 % anhand des charakteristischen Exponenten $z = -2$ festzustellen.

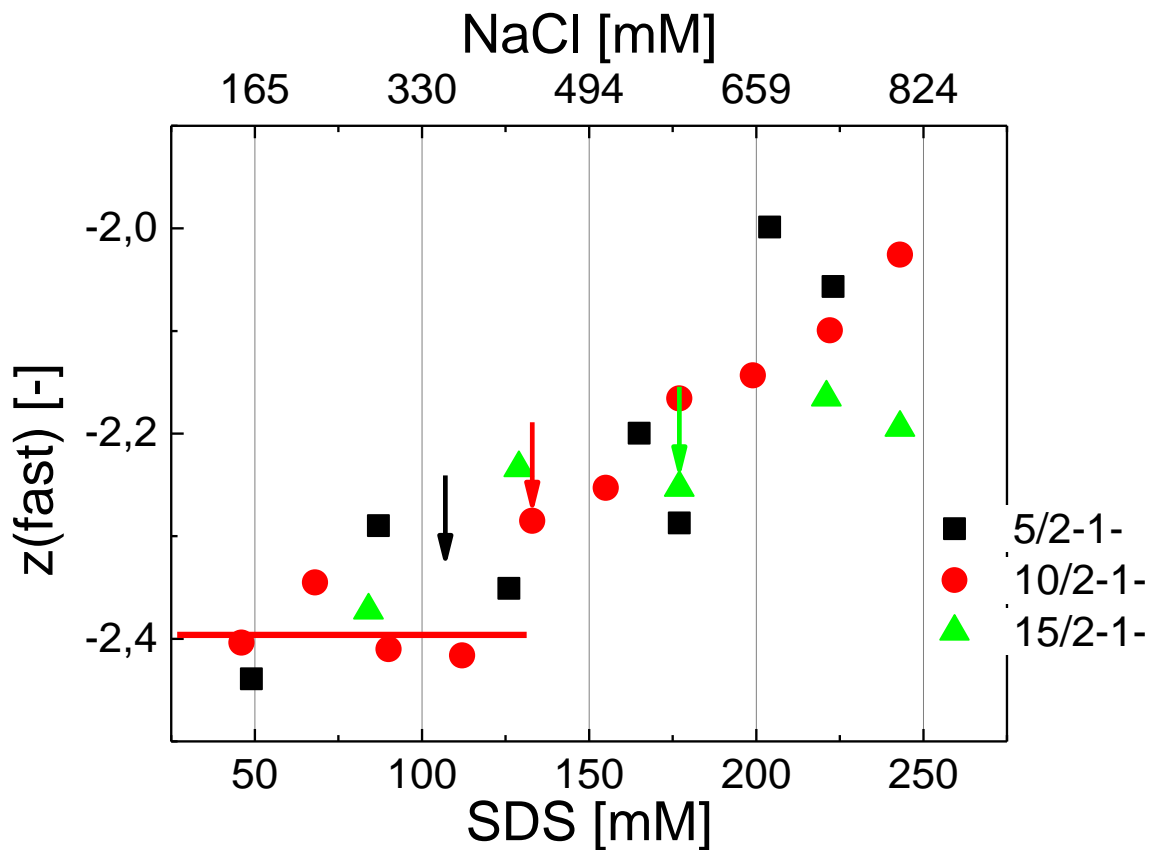


Abbildung 48: q -Abhängigkeit von $\tau(\text{fast})$ als z von $\tau(\text{fast}) \sim q^z$ der Messreihen: 5/2-1- (schwarz), 10/2-1- (rot) und 15/2-1- (grün) aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration. Farbige Pfeile zeigen die entsprechenden Grenzkonzentrationen der Mizellbildner an (bestimmt durch Viskositätsmessungen), $z(10/2-1)$ ist unterhalb der Grenzkonzentration unabhängig von der Mizellbildnerkonzentration (horizontale Linie)

6.1.1.2 Diffusionskoeffizienten ($D(\text{fast})$) von NaCl- variierten Proben bei 60 und 177 mM SDS

Wie im letzten Abschnitt bereits erwähnt, ist die Angabe eines Diffusionskoeffizienten statistisch aussagekräftiger als die Darstellung einzelner Zeiten bei einem Streuwinkel. In Abbildung 49 sind die zur Relaxationszeit reziproken Diffusionskoeffizienten für konstante SDS-Konzentrationen von 60 mM (linke Abbildung) und 177 mM (rechte Abbildung) in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration für unterschiedliche Proben mit entsprechend unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge dargestellt.

Der schnelle Prozess wird bei allen 1 %-igen Proben der unterschiedlichen Synthesepolymergehalte langsamer mit steigender NaCl-Konzentration, welche bereits oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner liegt. Dies ist der generelle Trend bei 60 mM und 177 mM SDS.

Bei der höheren SDS-Konzentration von 177 mM werden für die entsprechenden Salzgehalte höhere Diffusionskoeffizienten erzielt als bei 60 mM. Das System liegt bei einem höheren Tensidgehalt wahrscheinlich näher an der Grenzkonzentration an dem das Material erweicht und sich verflüssigt. Bei den Proben mit 60 mM und 177 mM SDS zeigt sich, dass der Diffusionskoeffizient mit zunehmendem Salzgehalt immer kleiner, also die Relaxation langsamer wird. Dies ist ein Hinweis, dass die Proben oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner, im mizellvermittelten Bereich liegen weil dieser Effekt ebenfalls bei Variation der Mizellbildnerkonzentration für den Verlauf von $\tau(\text{fast})$ beobachtet wurde, $\tau(\text{fast})$ steigt an. Der Effekt der Verlangsamung des schnellen Prozesses ist bei erhöhter SDS-Konzentration von 177 mM viel größer, der Diffusionskoeffizient nimmt für die SDS Konzentration 177 mM zwischen 440 und 728 mM NaCl um ca. $3\text{-}4\cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ab, bei 60 mM beträgt die Abnahme nur max. $1\cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (siehe $D(\text{fast})$ von Probe 5/2-1 in Abbildung 49 bei hohen und niedrigen NaCl-Konzentrationen). Im Vergleich weisen alle Proben der niedrigen Synthesepolymergehalte (d. h. Proben der relativen SM-Blocklängen 1-2) bei beiden SDS-Konzentrationsreihen 60 und 177 mM jeweils in etwa dieselben Diffusionskoeffizienten auf. Nur die Probe 15/2-1 mit der relativen SM-Blocklänge 3 weist deutlich geringere Diffusionskoeffizienten auf. Dies zeigt sich insbesondere für die geringere SDS-Konzentration von 60 mM. Möglicherweise führt eine große relative SM-Blocklänge zur Verlangsamung des schnellen Prozesses. Ein Anhaltspunkt für diesen Trend ist die moderate Abnahme der Diffusionskoeffizienten bei 60 mM SDS und 440 mM NaCl mit Zunahme der relativen SM-Blocklänge in Abbildung 49, links.

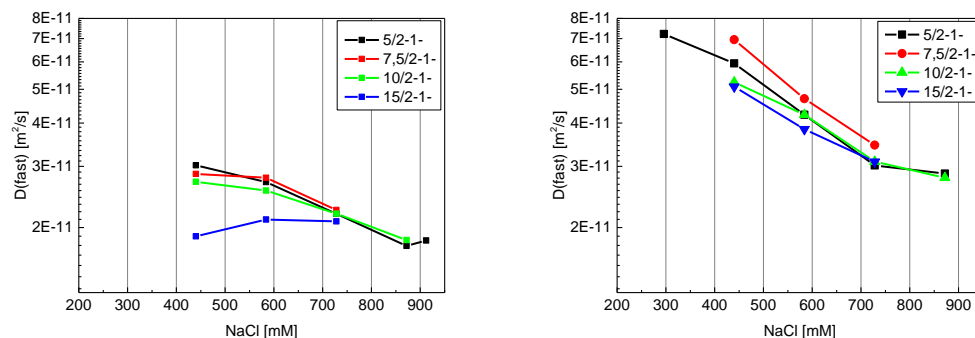


Abbildung 49: Diffusionskoeffizienten des schnellen Prozesses von x/2-1-60/[NaCl]-Proben (links) und x/2-1-177/[NaCl]-Proben (rechts) unterschiedlicher Polymergehalte x in % bei 35 °C, in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration in mM

6.1.1.3 Erhöhte SM-Block-Konzentrationen

In der Abbildung 50 sind die Diffusionskoeffizienten der Proben 10/2-1 und 5/4-1 gegen den Salzgehalt links für 60 mM SDS-Proben und rechts für 177 mM SDS-Proben aufgetragen. Es ist besonders deutlich für die Messreihe 60/[NaCl] zu erkennen, dass eine erhöhte SM-Blockkonzentration identischer relativer SM-Blocklängen zu niedrigeren Diffusionskoeffizienten des schnellen Prozesses führen.

Die Messwerte der dargestellten Proben enthalten identische relative SM-Blocklängen (2) in 10/2-1- und 5/4-1- enthalten, bei 5/4-1- ist durch die Verdünnung auf ein Prozent Copolymergehalt die doppelte SM-Block-Konzentration enthalten. Es werden bei der doppelten Konzentration an SM-Blöcken, bei 5/4-1, deutlich niedrigere Diffusionskoeffizienten erzielt als bei der einfachen SM-Block-Konzentration in der Probe 10/2-1.

Der schnelle Prozess ist umso langsamer, je höher die SM-Blockkonzentration ist. Dieses Verhalten ist auch für die Proben 5/6-1-; 7,5/4-1- und 15/2-1- beobachtet worden, welche dieselben relativen SM-Blocklängen (3) in absteigender SM-Block-Konzentration von dreifach, doppelt und 1-fach enthalten. Aufgrund der Redundanz wird an dieser Stelle keine zusätzliche Darstellung gezeigt.

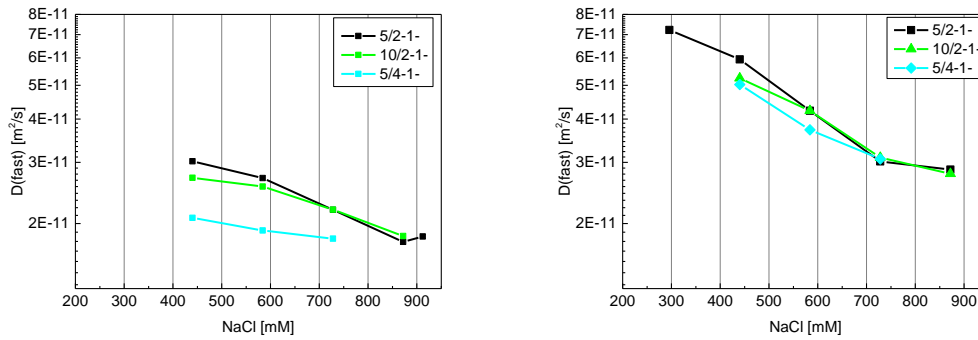


Abbildung 50: Diffusionskoeffizienten des schnellen Prozesses von Proben mit einfacher (5/2-1; 10/2-1) (SM-Blocklängen: 1 und 3) und doppelter (5/4-1) (SM-Blocklänge: 3) SM-Block-Konzentration aufgetragen gegen die NaCl-Konzentration bei 35 °C. Links: bei 60 mM SDS. Rechts: bei 177 mM SDS.

6.1.1.4 Abhängigkeit der Korrelationslänge von der Netzkettendichte

Im Einführungskapitel zum Thema DLS wurden kurz die einzelnen Prozesse beschrieben. Generell steht der schnelle Prozess für die kooperative Diffusion von Netzketten zwischen zwei Verschlaufungspunkten. Es wurde erörtert, dass in vernetzten Systemen die Diffusionskonstante mit dem Grad der Vernetzung zunimmt, bzw. die Korrelationslänge abnimmt.

Der Grad der Vernetzung wird als effektive Netzkettendichte formuliert, der Wert ist proportional zum Plateaumodul G_0 bei hohen Frequenzen, bzw. das G in Gleichung (4-1) zur Berechnung der Vernetzungsdichte entspricht dem Plateaumodul.

$$\nu_{eff} = \frac{G_0}{k_B T N_A} \quad (6-1)$$

N_A Avogadrokonstante [1/mol], k_B Boltzmannkonstante, G Plateaumodul.

G_0 wurde, wie im Experimentaltail 3.3.3 beschrieben, durch die Fitfunktion an die dynamischen Moduln erhalten, da ein grafisch auswertbarer Plateaumodul anhand der Messwerte meist nicht zugänglich ist. Es wurde erläutert, dass der Fit bei hohen Frequenzen validere Ergebnisse liefert, als bei niedrigen Frequenzen, z. B. im Bereich des Fließens und des Schnittpunktes der dynamischen Moduln. Daher besteht eine gewisse Unsicherheit für die ermittelten G_0 -Wert und den daraus erhaltenen Netzkettendichten.

Es wurde wie es im Abschnitt 3.4.5 beschrieben, die Korrelationslänge ξ durch die Gleichung:

$$\xi = \frac{k_B T}{6\pi\eta \cdot D} \quad (\text{Gl. (3-4)})$$

aus dem Diffusionskoeffizient ermittelt. ξ ist proportional zur Relaxationszeit τ . Die Korrelationslänge ξ wird gegen die Vernetzungsdichte ν_{eff} aufgetragen.

In Abbildung 51 ist die Korrelationslänge ξ gegen die Netzkettendichte von Probe 10/2-1 bei 25 °C aufgetragen. Die Reihenfolge der Messwerte in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration ist durch Pfeile gekennzeichnet. Es erfolgt mit der sukzessiven Zunahme der Mizellbildnerkonzentration unterhalb der Grenzkonzentration (der in Abschnitt 5 vorgeschlagene nichtmizellvermittelte Bereich) zunächst eine moderate Abnahme der Netzkettendichte und eine Abnahme der Korrelationslänge. Ab der Grenzkonzentration nehmen gleichsam Netzkettendichte und Korrelationslänge zu. Zur besseren Veranschaulichung wurde die Netzkettendichte gegen die Mizellbildnerkonzentration in Abbildung 52 aufgetragen. In der Auswertung der Rheologieergebnisse in Kapitel 5 wurden die Bereiche unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner als Bereich nichtmizellvermittelter Netzwerkbildung und oberhalb als Bereich mizellvermittelter Netzwerkbildung deklariert. Diese Benennung wurde in Abbildung 51 verwendet. Die Zunahme der Korrelationslänge mit der Netzkettendichte im Bereich mizellvermittelter Netzwerkbildung widerspricht der konventionellen Theorie bei einem Netzwerkaufbau. Typischerweise nimmt die Korrelationslänge mit zunehmender Netzkettendichte ab. [148] Die gemessenen Korrelationslängen entsprechen typischen Netzkettenlängen von 5-15 nm.

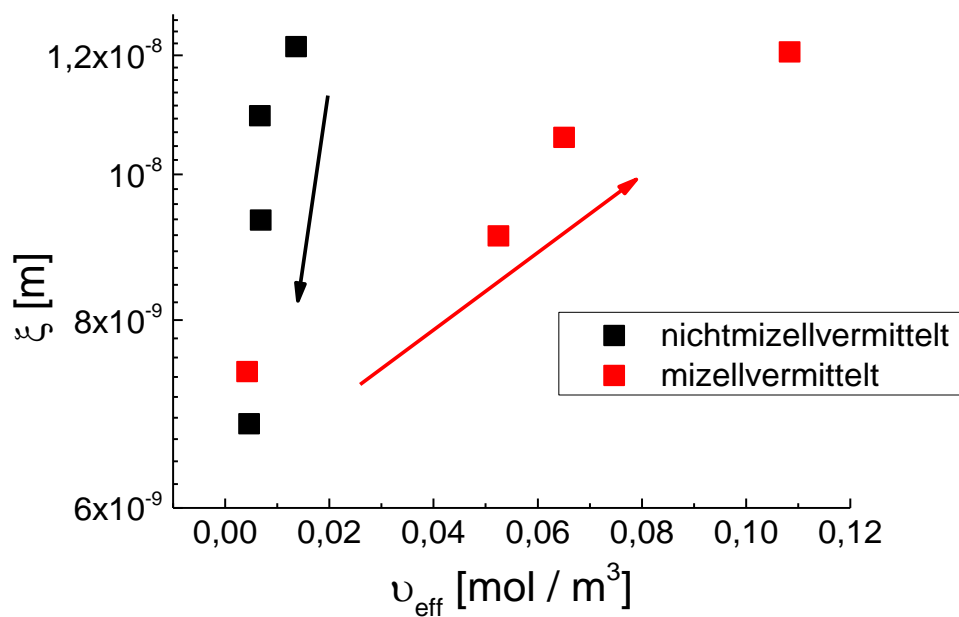


Abbildung 51: Korrelationslänge ξ aufgetragen gegen die Netzkettendichte ν_{eff} von 10/2-1-Proben bei 25 °C, die Pfeile zeigen den Verlauf der Messwerte als Funktion aufsteigender Mizellbildnerkonzentration an.

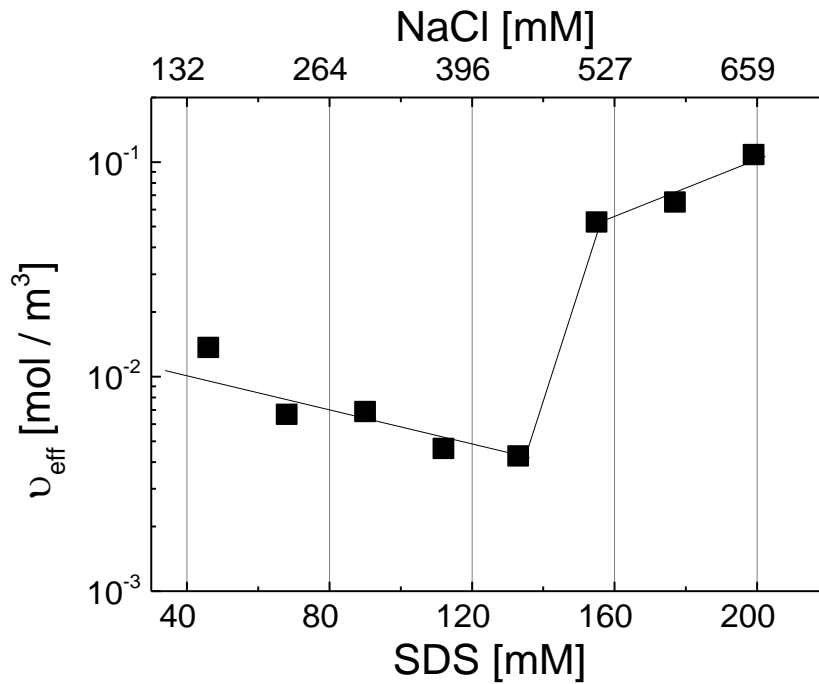


Abbildung 52: Netzkettdichte ν_{eff} der Proben 10/2-1-[SDS]/[NaCl] bei 25 °C aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration.

In Abbildung 53 und Abbildung 54 sind die Korrelationslängen unterschiedlicher Proben bei 60 und 177 mM SDS in Abhängigkeit von der Netzkettdichte für unterschiedliche NaCl-Konzentrationen bei 35 °C aufgetragen. Bei 60 und 177 mM SDS nehmen die Korrelationslängen mit der Netzkettenlänge zu, siehe Abbildung 53. Die Korrelationslänge und Netzkettdichte steigen jeweils bei einer entsprechenden NaCl-Konzentration, z.B. bei 440 mM in Abhängigkeit von der relativen SM-Blocklänge und der SM-Blockkonzentration.

Die Zunahme der Netzkettdichte und die ungewöhnliche Zunahme der Korrelationslänge bei den Messreihen 60 und 177 mM in Abbildung 53 und Abbildung 54 zeigen an, dass durch NaCl-Konzentrationssteigerung eine Netzwerkbildung erfolgen muss. Das System befindet sich somit in einem Mizellvermittelten Bereich, wie bereits an der Probe 10/2-1 gezeigt werden konnte. Die gemessenen Korrelationslängen entsprechen typischen Netzkettenlängen von 5-15 nm. Anhand der steigenden dynamischen Moduln (siehe Abbildungen 34 und 35), an denen sich bereits ein erhöhtes Plateaumodul erkennen lässt mit zunehmender NaCl-Konzentration und dem Befund abnehmender Diffusionskoeffizienten für die 60 und 177 mM Proben mit zunehmender NaCl-Konzentration (siehe Abbildung 49) fügen sich diese Auftragungen in Abbildung 53 und Abbildung 54 in die bisherige Ergebnislage. Da die Korrelationslänge sich aus dem Diffusionskoeffizienten errechnet und zu diesem reziprok ist.

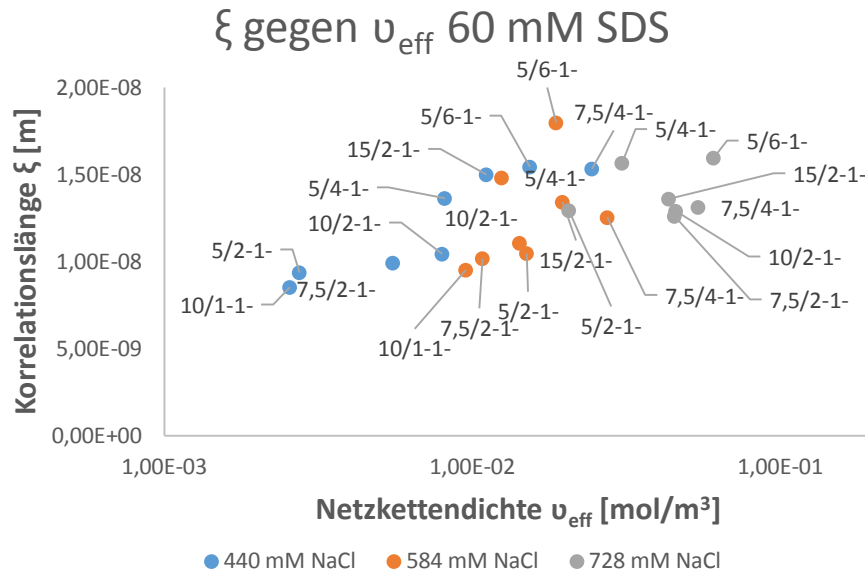


Abbildung 53: Korrelationslänge gegen Netzkettendichte von $x/y-1-60/[NaCl]$ unterschiedlichen Proben, ξ steigt nur schwach mit v_{eff} an $T = 35^\circ\text{C}$.

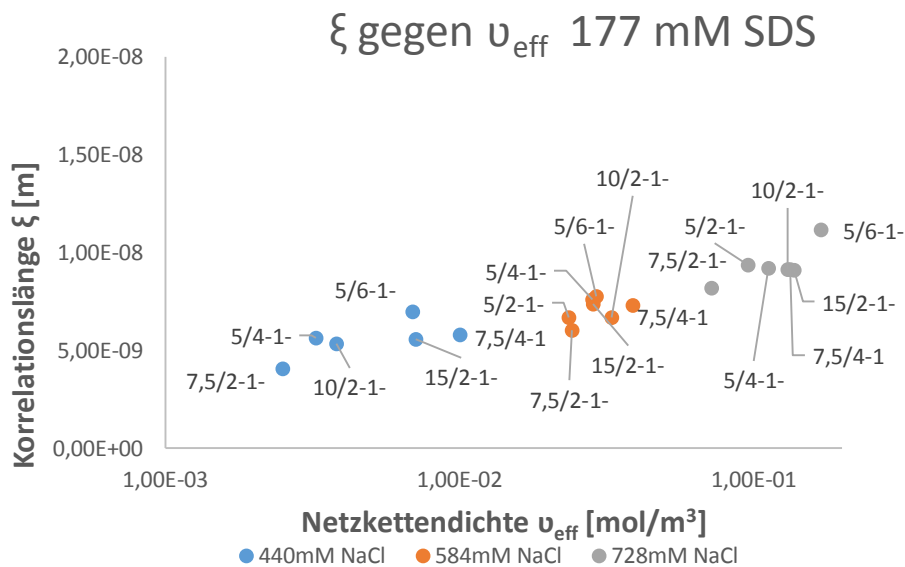


Abbildung 54: Korrelationslänge ξ gegen Netzkettendichte v_{eff} von $x/y-1-177/[NaCl]$ unterschiedlichen Proben $x=5;7,5;10;15$ und $y=1;2;4;6$, ξ steigt deutlich an mit v_{eff} $T=35^\circ\text{C}$.

6.1.1.5 Auswirkung von assoziativen Rouse-Moden auf die Dynamik des schnellen Prozesses

In der zusammenfassenden Auswertung der Rheologieergebnisse in Kapitel 5 wird ein möglicher Befund für assoziative Rouse Moden diskutiert. Assoziative Rouse-Moden wirken sich auf die Dynamik des schnellen Prozesses aus. [26][25] Der schnelle Prozess sollte daher oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner verlangsamt sein. Anhand der Auswertung der Korrelationslängen ξ können im Gegensatz zur Auswertung der Relaxationszeit $\tau(\text{fast})$, der Temperaturunterschied und die temperaturabhängige Viskosität berücksichtigt werden. Zur Überprüfung werden die Korrelationslängen ξ von 10/2-1-Proben als Funktion der Mizellbildnerkonzentration bei 25 und 35 °C untersucht, die Messreihen sind in Abbildung 55 dargestellt. Ziel ist es das Verhältnis von Assoziationsrate zu Dissoziationsrate, welches zur Ausbildung assoziativer Rouse-Moden nötig ist, durch Temperaturerhöhung in Richtung Dissoziation zu verlagern, um den Einfluss der assoziativen Rouse-Moden auf ξ zu zeigen. Z. B. wurde bereits dokumentiert, dass eine Temperaturerhöhung die dynamische Viskosität oberhalb der Grenzkonzentration verringert, da wahrscheinlich die Mizellgrößen abnehmen und somit das Ausmaß der mizellvermittelten Assoziation der SM-Blöcke abnimmt. Außerdem wurde festgestellt, dass eine steigende Mizellgröße, verursacht durch erhöhte Mizellbildnerkonzentration, die Ausbildung von assoziativen Rouse-Moden fördert.

Der Diffusionskoeffizient aus der Steigung von $1/\tau(\text{fast})$ gegen q^2 (der fünf Streuwinkel 50-130°) wurde verwendet um unter Verwendung der Viskositäten von Wasser bei 25 °C ($\eta(H_2O)_{298,15\text{ K}}$: 0,891 mPas) und 35 °C ($\eta(H_2O)_{308,15\text{ K}}$: 0,720 mPas) und der absoluten Temperatur die jeweilige Korrelationslänge ξ für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen aus Gleichung (3-4) zu errechnen.

In Abbildung 55 ist die Korrelationslänge ξ aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration, es zeigt sich bei niedrigen Mizellbildnerkonzentrationen ein Abnehmen von ξ im nicht-mizellvermittelten Bereich, ab der Grenzkonzentration steigt ξ im mizellvermittelten Bereich wieder an. Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zum Mizellvermittelten Bereich ($\Delta\xi_{+\text{ARM}}$, rechts) geringere ξ -Unterschiede im nicht-Mizellvermittelten Bereich ($\Delta\xi_{-\text{ARM}}$, links) vorliegen. Zwischen zwei Temperaturen 25 und 35 °C ist der mittlere ξ -Unterschiede im Mizell-vermittelten Milieu um 138 % größer als im nicht-Mizell-vermittelten Bereich.

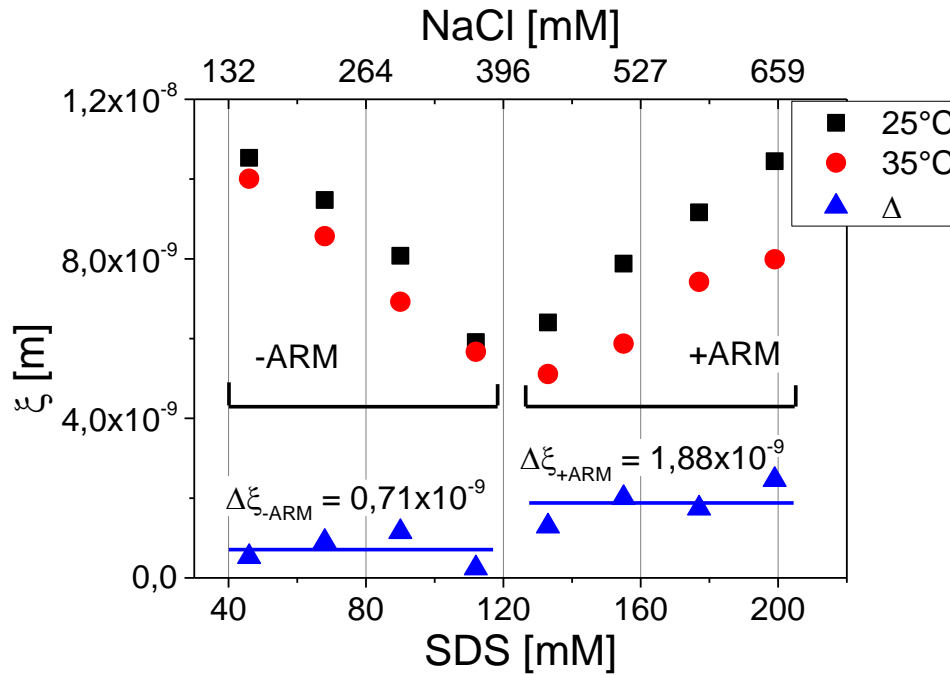


Abbildung 55: Auftragung der Korrelationslänge ξ gegen die Mizellbildnerkonzentration von 10/2-1-Proben bei 25 und 35 °C, es werden oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner deutlich höhere ξ bei 25 °C als bei 35 °C gemessen (siehe $\Delta\xi_{+ARM}$).

Eine Beteiligung der assoziativen Rouse-Moden bei 25 °C ist daher möglich. (Siehe Bereich (+ARM)) Die durchschnittliche Korrelationslängendifferenz von jeweils vier Korrelationslängen bei Mizellbildnerkonzentrationen für den nicht-Mizell-vermittelten Bereich beträgt $0,71 \cdot 10^{-9}$ m ($\pm 0,32 \cdot 10^{-9}$ m) und im Mizell-vermittelten Bereich $1,88 \cdot 10^{-9}$ m ($\pm 0,36 \cdot 10^{-9}$ m), bei der Probe 10/2-1-199/657 beträgt die Korrelationslängendifferenz sogar $2,46 \cdot 10^{-9}$ m und ist um 248 % größer als im nicht-Mizell-vermittelten Bereich, siehe Tabelle 7. Es ist davon auszugehen, dass mit zunehmender Mizellbildnerkonzentration die Anzahl Mizell-vermittelter hydrophober Assoziationen (N) steigt und die Dynamik des schnellen Prozesses aufgrund assoziativer Rouse-Moden beeinflusst wird. Für den nicht-Mizell-vermittelten Bereich (links), könnte sich somit folgern lassen, dass keine assoziativen Rouse-Moden (-ARM) vorliegen (Vergleiche Abschnitt: 2.3.1.2), die sich auf die Korrelationslänge ξ auswirken.

Tabelle 7: Korrelationslänge ξ ist bei 25 °C im Mizell-vermittelten Milieu (+ARM) erhöht, ermittelt aus $\Delta\xi_T$ zwischen 25 und 35 °C

	$\Delta \xi_T = \xi_{25^\circ\text{C}} - \xi_{35^\circ\text{C}}$ in m	Standardabweichung in m	$\Delta \xi_T$ bezogen auf -ARM [-]
-ARM	$0,71 \cdot 10^{-9}$	$\pm 0,32 \cdot 10^{-9}$	1,00
+ARM	$1,88 \cdot 10^{-9}$	$\pm 0,36 \cdot 10^{-9}$	2,65
+ARM(199/657)	$2,46 \cdot 10^{-9}$	-	3,48

6.1.2 Der mittlere Prozess

6.1.2.1 simultane Variation der SDS- und NaCl-Konzentration

$\Gamma(i)$ erscheint ab einer Grenzkonzentration der Mizellbildner als dritter Prozess zwischen dem schnellen $\Gamma(\text{fast})$ und dem langsamen Prozess $\Gamma(\text{slow})$.

In den folgenden Abbildungen (Abbildung 56 bis Abbildung 59) sind die Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten für einen Detektionswinkel von 70° bei einer Temperatur von 35°C ober- und unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner für die Proben 10/2-1 und 15/2-1 dargestellt. Abbildung 56 zeigt die Relaxationszeitverteilungsfunktionen für 10/2-1-Proben für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen bis zur Grenzkonzentration der Mizellbildner.

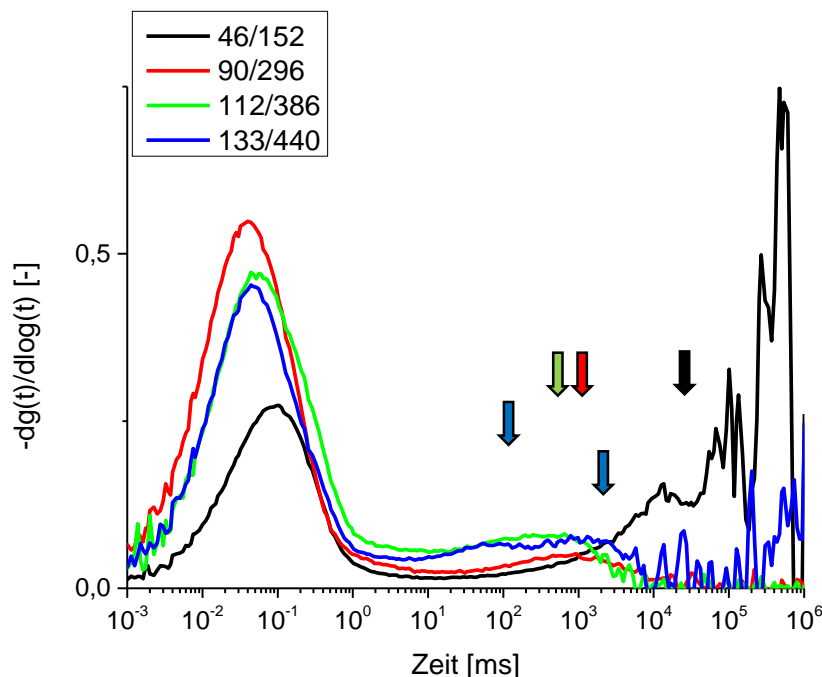


Abbildung 56: 10/2-1-Verteilungsfunktionen unterhalb der Grenzkonzentration bei einem Winkel von 70° und 35°C ; $\tau(i)$ tritt ab 133 mM SDS und 440 mM NaCl in Erscheinung, $\tau(\text{slow})$ nimmt ab bis 112 mM SDS und 386 mM NaCl.

Durch Steigerung der Mizellbildnerkonzentration verändern sich die Relaxationszeiten des schnellen (links) sowie des langsamen Prozesses (rechts). Die Abnahme der langsamen Relaxationszeit wurde durch Pfeile kenntlich gemacht. Die obere Reihe der Pfeile kennzeichnet die Relaxationszeiten des langsamen Prozess (siehe schwarzer bis grüner Pfeil). Es ist eine Abnahme der Relaxationszeit für den langsamen Prozess mit zunehmender Mizellbildnerkonzentration festzustellen. Ab der Grenzkonzentration der Mizellbildner von 133 mM SDS und 440 mM NaCl erscheint eine dritte Relaxationszeit, sie wird dem mittleren Prozess zugeordnet (blauer Pfeil in der zweiten Reihe). Der langsame Prozess nimmt ab der Grenzkonzentration wieder zu und ist zu hohen Zeiten verschoben (siehe blauer Pfeil in der unteren Reihe).

Abbildung 57 zeigt die Verteilungsfunktionen für 10/2-1-Proben für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen bei einem Streuwinkel von 70° bei 35°C oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner.

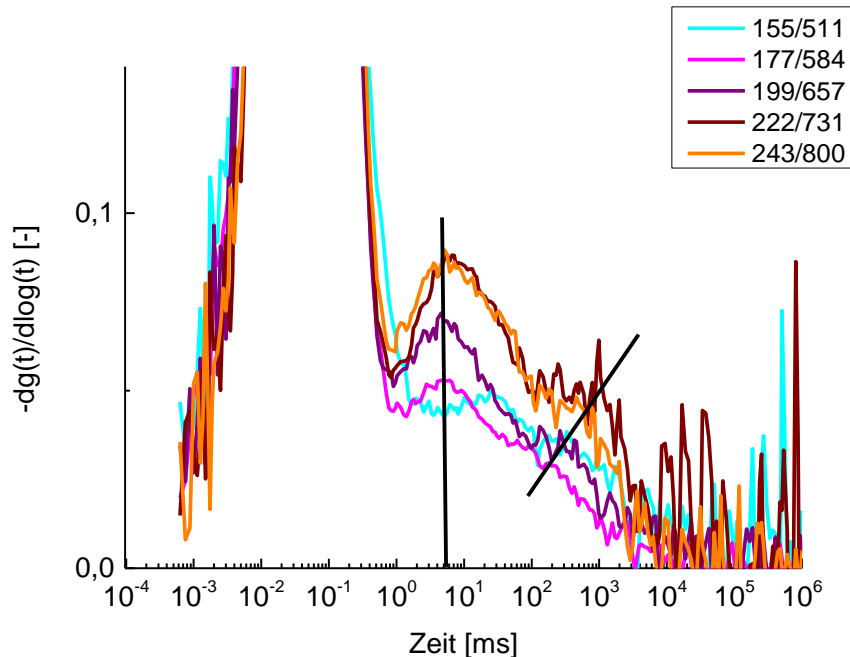


Abbildung 57: 10/2-1- Verteilungsfunktionen oberhalb der Grenzkonzentration bei einem Winkel von 70° und 35°C ; $\tau(i)$ ist ab 177 mM SDS und 584 mM NaCl nicht mehr konzentrationsabhängig (siehe vertikale Linie), $\tau(\text{slow})$ nimmt zu ab dieser Mizellbildnerkonzentration (siehe steigende Gerade)

Die Relaxationszeit des mittleren Prozesses erreicht einen fixen Wert bei hohen Mizellbildnerkonzentrationen (verdeutlicht durch eine vertikale Linie), die Zeiten sinken von ca. 50 ms auf einen konstanten Wert von 5 ms. In der Messreihe 10/2-1- ist $\tau(i)$ ab 177 mM SDS und 584 mM NaCl unabhängig von der Mizellbildnerkonzentration. Die Relaxationszeit $\tau(\text{slow})$ des langsamen Prozesses nimmt zu mit der Mizellbildnerkonzentration (verdeutlicht durch eine steigende Gerade durch die Peakmaxima).

Abbildung 58 und Abbildung 59 zeigen die Verteilungsfunktionen für 15/2-1-Proben bei einem Streuwinkel von 70° bei 35°C für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen. Die 15/2-1-Proben enthalten größere relative SM-Blocklängen, es wird direkt bei der Grenzkonzentration der Mizellbildner eine von der Mizellbildnerkonzentrationen unabhängige Relaxationszeit von 3-6 ms erzielt. Sie ist identisch mit der mittleren Relaxationszeit von 10/2-1-. Die mittlere Relaxationszeit bleibt auch bei Mizellbildnerkonzentration oberhalb der Grenzkonzentration unverändert, siehe Abbildung 59.

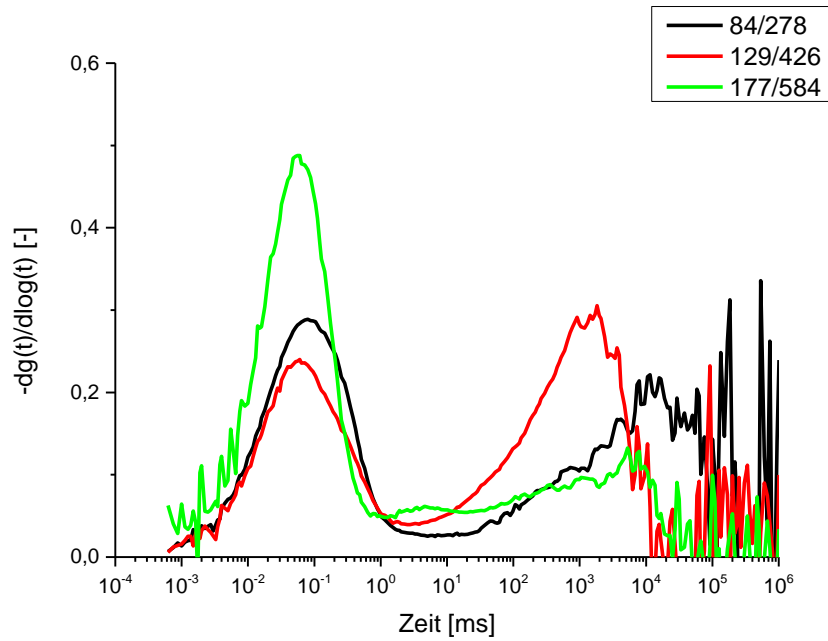


Abbildung 58: 15/2-1-[SDS]/[NaCl], Verteilungsfunktionen unterhalb der SDS/NaCl-Grenzkonzentration bei einem Winkel von 70° und 35°C ; $\tau(i)$ tritt ab 177/584 in Erscheinung, $\tau(\text{slow})$ nimmt ab

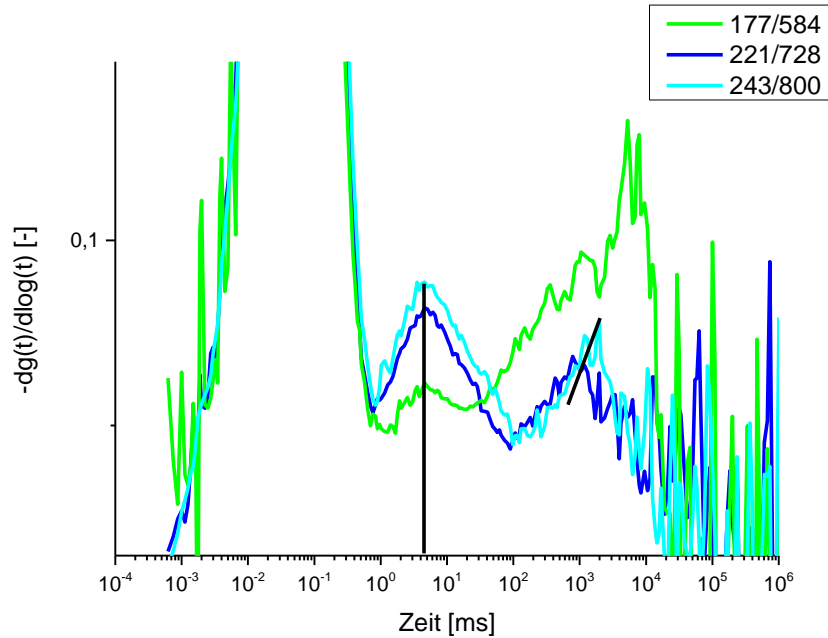


Abbildung 59: 15/2-1-[SDS]/[NaCl], Verteilungsfunktionen oberhalb der SDS/NaCl-Grenzkonzentration bei einem Winkel von 70° und 35°C ; $\tau(i)$ bleibt ab 177/584 konstant bei ca. 3-5 ms, $\tau(\text{slow})$ nimmt zu

Im Unterschied zu 10/2-1-Proben erscheint der mittlere Prozess bei entsprechend höheren Mizellbildnerkonzentrationen. Das Erscheinen des mittleren Prozesses hängt zusammen mit dem Erreichen der Grenzkonzentration der Mizellbildner, die nötige Grenzkonzentration hängt möglicherweise von der relativen SM-Blocklänge ab. Es wurde untersucht, ab welcher Mizellbildnerkonzentration es zur Ausbildung des mittleren Prozesses kommt. In Tabelle 8 sind die minimalen Salzkonzentrationen für Proben mit unterschiedlichen relativen SM-Blocklängen angegeben, ab denen $\Gamma(i)$ messbar wird. Die SDS-Konzentration beträgt entweder 177 mM (bei NaCl-Konzentrationen von 440, 584 und 728 mM) oder es wurden Proben von Messreihen verwendet in denen SDS und NaCl simultan als Mizellbildnerkonzentration variiert wurde. Die Bedingung für das Einsetzen des mittleren Prozesses ist möglicherweise an eine minimale Mizellgröße geknüpft (welche von der NaCl-Konzentration abhängig ist), wie in der zusammenfassenden Auswertung der Rheologieergebnisse in Abschnitt 5 vorgeschlagen wurde. Daher ist die exakte SDS-Konzentration für diesen Vergleich nicht entscheidend, solange SDS in ausreichender Konzentration vorhanden ist. Der Tabelle 8 ist zu entnehmen, dass eine erhöhte relative SM-Blocklänge und eine erhöhte SM-Block-Konzentration höhere NaCl-Konzentrationen (größere Mizellen) erfordern, um den mittleren Prozess einzuleiten.

Tabelle 8: NaCl - Grenzkonzentration für das Erscheinen von $\tau(i)$ bei > 100 mM SDS

<i>Probe</i>	<i>nötige [NaCl] in mM für $\Gamma(i)$</i>	<i>rel. SM-Blocklänge</i>	<i>$[SM-Block] \cdot X$¹⁾ X</i>
5/2-1-	288 < 416	1	1
7,5/2-1-	≤ 440	1,5	1
10/2-1-	296 < 368	2	1
5/4-1-	≤ 440	2	2
15/2-1-	440 < 584	3	1
7,5/4-1-	440 < 584	3	2
5/6-1-	584 < 728	3	3

¹⁾ X ist ein Vielfaches der SM-Block-Konzentration aufgrund der Verdünnung auf 1 % Copolymergehalt.

6.1.2.1.1 q-Abhängigkeit von $\tau(i)$

In Abbildung 60 sind die Relaxationszeiten gegen die entsprechenden q-Werte bei 35 °C aufgetragen für die Messreihe 10/2-1 in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration. Anhand der doppeltlogarithmischen Auftragung ergeben sich die q-abhängigen Steigungen der Relaxationszeiten bei einem ausgewählten Mizellbildnergehalt. Das Erscheinen von $\tau(i)$ als separierter dritter Prozess setzt für die 10/2-1-Proben bei der Konzentration 112 mM SDS und 368 mM NaCl ein. Bei 112 mM SDS und 368 mM sind der mittlere und der langsame Prozess noch nicht vollständig getrennt, wie man in Abbildung 56 erkennen kann. Die Relaxationszeit für $\tau(i)$ liegt zwischen 10 – 100 ms für die q-abhängigen Relaxationszeiten der Proben bei 112 mM SDS und 368 mM NaCl und 133 mM SDS und 440 mM NaCl und zwischen 2 – 8 ms für die q-unabhängigen $\tau(i)$ -Zeiten der Proben 177 mM SDS und 584 mM NaCl bis 243 mM SDS und 800 mM NaCl. Die Proben erzielen somit ab 177 mM SDS und 584 mM NaCl eine minimale Relaxationszeit, die oberhalb

dieser Mizellbildnerkonzentration nahezu konstant bleibt, siehe horizontale Linie in Abbildung 60.

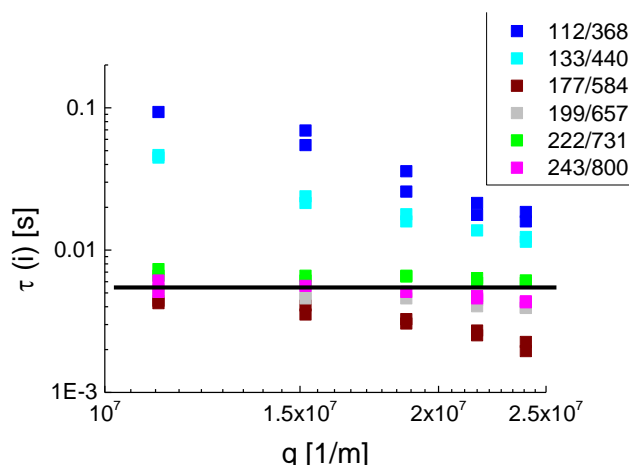


Abbildung 60: $\tau(i)$ aufgetragen gegen q der Messreihe 10/2-1- bei 35 °C für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen.

In der Messreihe 15/2-1- bleibt $\tau(i)$ bei 5 ms ebenfalls über alle Streuwinkel konstant und ändert sich mit der Mizellbildnerkonzentration nicht. Diese Messpunkte werden aufgrund der unnötigen Redundanz nicht dargestellt. In Abbildung 61 sind die entsprechenden Exponenten z der Messreihen 5/2-1-, 10/2-1- und 15/2-1- aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration. Bei den Messreihen 5/2-1- und 10/2-1- sind die $\tau(i)$ Werte bei Erscheinen bei geringen Mizellbildnerkonzentrationen, an der jeweiligen Grenzkonzentration zunächst q -abhängig. In Folge höherer Mizellbildnerkonzentrationen werden die Relaxationszeiten von $\tau(i)$ winkelunabhängig, d. h. der Exponent z liegt bei nahe 0.

Im Falle von 15/2-1- liegt ab der Grenzkonzentration der Mizellbildner bei 177 mM SDS und 584 mM NaCl direkt eine q -unabhängige Relaxationszeit vor, ohne eine vorherige Entwicklung von z (von -2 zu ca. 0).

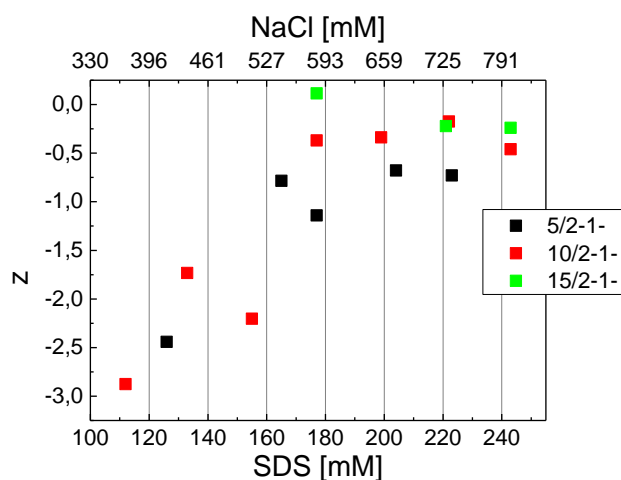


Abbildung 61: q -Abhängigkeit (z) des mittleren Prozesses der Messreihen 5/2-1, 10/2-1 und 15/2-1 bei simultan-variiertem SDS/NaCl-Konzentration

Bei den Proben, in denen $\tau(i)$ eine Winkelabhängigkeit aufweist, z.B. bei 10/2-1-112/368, überlagern die beiden Prozesse $\Gamma(i)$ und $\Gamma(\text{slow})$. Bei 112 mM SDS und 368 mM NaCl handelt es sich um die Grenzkonzentration der Mizellbildner, bei der $\tau(i)$ überhaupt messbar wird. Es tritt für diese Probe eine überlappende Charakteristik der Relaxationszeiten von $\tau(i)$ und $\tau(\text{slow})$ auf (siehe Abbildung 62). In Abbildung 62 ist eine starke Vergrößerung der Relaxationszeitverteilungsfunktion von Probe 10/2-1-112/368 bei einem Winkel von 70° bei 35°C dargestellt.

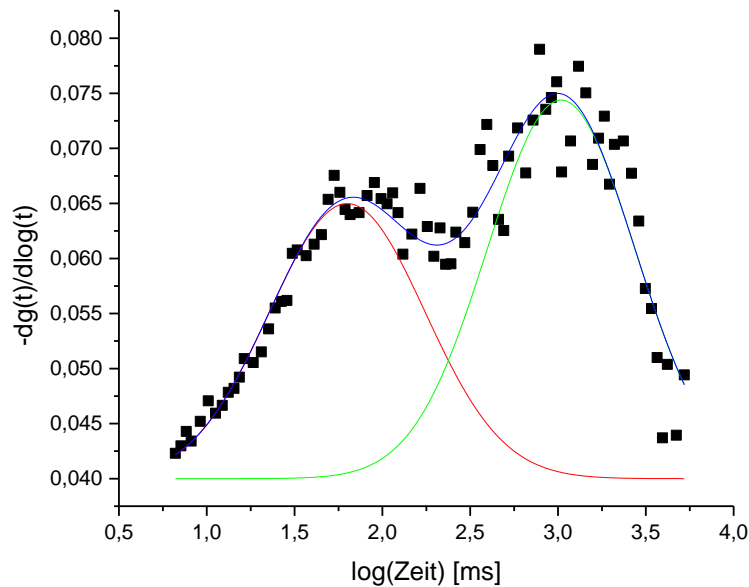


Abbildung 62: q -Abhängigkeit $z_i = 2,88$; $\tau(i)$ und $\tau(\text{slow})$ überlagern bei 10/2-1-112/368 bei 35°C und einem Winkel von 70°

Gleichsam zu 10/2-1-112/368 ist für Probe 5/6-1-177/728 oder 15/2-1-177/584 die Grenzkonzentration der Mizellbildner erreicht und $\tau(i)$ ist direkt als q -unabhängiger Prozess messbar (vergl. S 92-93). In Abbildung 63 ist eine vergleichbare vergrößerte Darstellung der beiden Relaxationszeiten $\tau(i)$ und $\tau(\text{slow})$ gezeigt für 5/6-1-177/728, wie in Abbildung 62 für 10/1-112/368. Man kann erkennen, dass die beiden Relaxationszeiten deutlicher voneinander getrennt sind. Bei den Proben 5/6-1-177/728 und 15/2-1-177/584 sind größere relative SM-Blocklängen (3) enthalten.

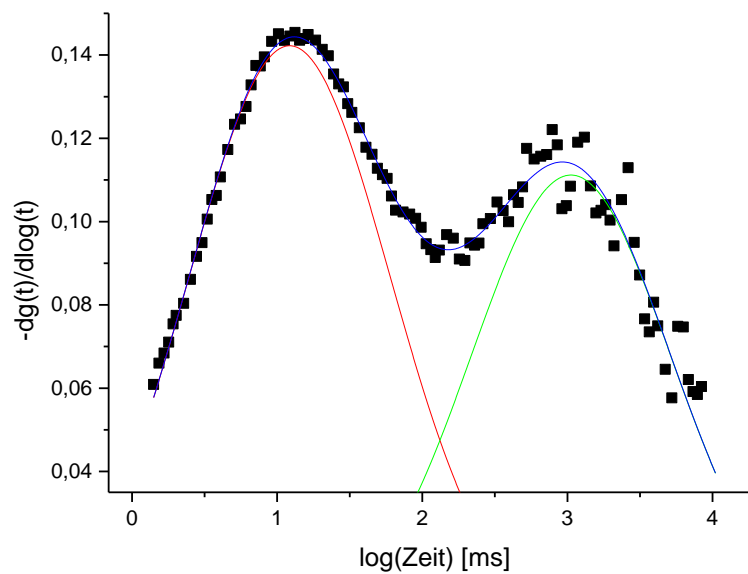


Abbildung 63: q -Abhängigkeit $z_i = 0,002$; $\tau(i)$ und $\tau(\text{slow})$ sind getrennt bei 5/6-1-177/728 bei 35 °C und einem Winkel von 70°

6.1.2.2 $\tau(i)$ der Messreihen mit 60 und 177 mM SDS

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zum Salzeinfluss auf den mittleren Prozess bei konstanter SDS-Konzentration bei 60 und 177 mM SDS vorgestellt. In Abbildung 64 sind für unterschiedliche NaCl-Konzentrationen Verteilungsfunktionen der 5/2-1 Messreihe bei 60 mM SDS und einem Streuwinkel von 50° (links) und 90° (rechts) bei 35 °C dargestellt. In Abhängigkeit von der Salzkonzentration sind nur zwei Prozesse sichtbar. Der Vergleich von relativen Peakhöhen (Amplituden) bei unterschiedlichen Streuwinkeln kann herangezogen werden, um eine Unterscheidung zu treffen ob es sich um einen winkelunabhängigen mittleren oder um einen winkelabhängigen langsamen Prozess handelt.

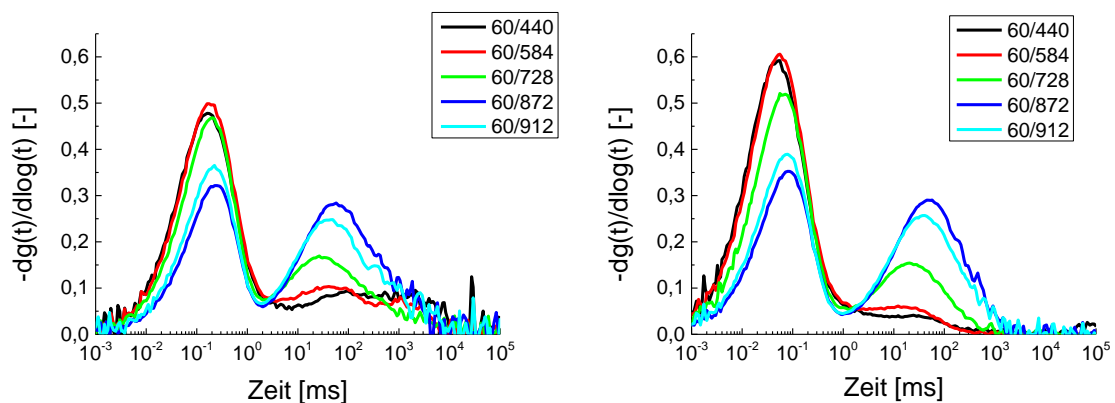


Abbildung 64: Relaxationszeitverteilungsfunktionen bei einem Messwinkel von 50° (links) und für 90° (rechts) für 60 mM der Messreihe 5/2-1 bei 35 °C und steigender NaCl-Konzentration: 440, 584, 728, 872 und 912 mM

An dieser Stelle muss bereits ein entscheidendes Merkmal des langsamen Prozesses erwähnt werden, welches erst im Abschnitt 6.1.3.2 des langsamen Prozesses eingehender diskutiert wird. Bei dem langsamen Prozess werden in der DLS bei kleinen Streuwinkeln hohe Amplituden erzielt, q-unabhängige Prozesse ($z \approx 0$) weisen allerdings dieselben Amplituden bei unterschiedlichen Winkeln auf. Für diesen Vergleich wurden die Verteilungsfunktionen bei einem Streuwinkel von 90° in Abbildung 64, rechts dargestellt. Die Amplituden des zweiten Prozesses der Proben 5/2-1-60/440 (schwarz) und -60/584 (rot) weichen zwischen 50° und 90° voneinander ab, es handelt sich bei diesen NaCl-Konzentrationen noch jeweils um den q-abhängigen langsamen Prozess mit der Relaxationszeit $\tau(\text{slow})$. Oberhalb von 584 mM NaCl erscheint das Peakmaximum jeder Messung bei beiden Winkeln bei derselben Amplitude (Peakhöhe) und Zeit, entspricht also eher einem q-unabhängigen Prozess mit der Relaxationszeit $\tau(i)$.

Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen wurden die $-dg(t)/d\log(t)$ -Verteilungskurven unterschiedlicher Proben bei einer hohen Salzkonzentration von 728 mM bei unterschiedlichen Winkeln dargestellt. Es wurden Relaxationszeitverteilungsfunktionen von Proben mit hohem Salzgehalt von 728 mM abgebildet, da insofern sichergestellt ist, dass der mittlere Prozess enthalten ist. In den folgenden Abbildungen sind die Relaxationszeitverteilungskurven von Proben mit der relativen SM-Blocklänge 1 und 1,5 (jeweils in Abbildung 65 links und rechts) 2 (Abbildung 66) und 3 (Abbildung 67) dargestellt. Es zeigt sich, dass im zweiten Peak ein winkelunabhängiger und ein winkelabhängiger Prozess übereinander verschmiert sind (siehe Abbildung 65 bis Abbildung 67). Die linke Flanke der Relaxationszeitverteilungsfunktion ist zu kurzen Zeiten des zweiten Peaks kongruent für alle Winkel. Dies deutet an, dass der vordere Teil des Peaks (bei kleinen Zeiten) zu einem q-unabhängigen Prozess $\Gamma(i)$ gehört. Zu höheren Zeiten findet ein q-abhängiges Aufspalten der hinteren Peakflanke statt. Dies kennzeichnet den winkelabhängigen Teil eines $\Gamma(\text{slow})$ -Anteils dieses bimodalen Peaks. Bis zur relativen SM-Blocklänge 2 (10/2-1- und 5/4-1-) weisen alle Verteilungsfunktionen diese Systematik auf. Mit steigender SM-Blocklänge trennen sich die zwei Prozesse ab der relativen SM-Blocklänge 3 für 15/2-1- und 7,5/4-1-Proben schließlich in zwei voneinander separierte Prozesse auf.

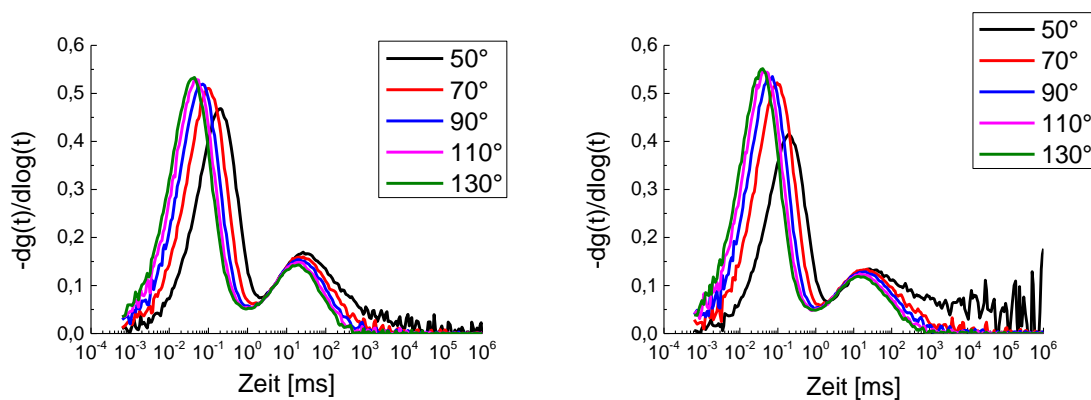


Abbildung 65: Relaxationszeitverteilungsfunktionen von 5/2-1-60/728 (links) und 7,5/2-1-60/728 (rechts) bei 35°C .

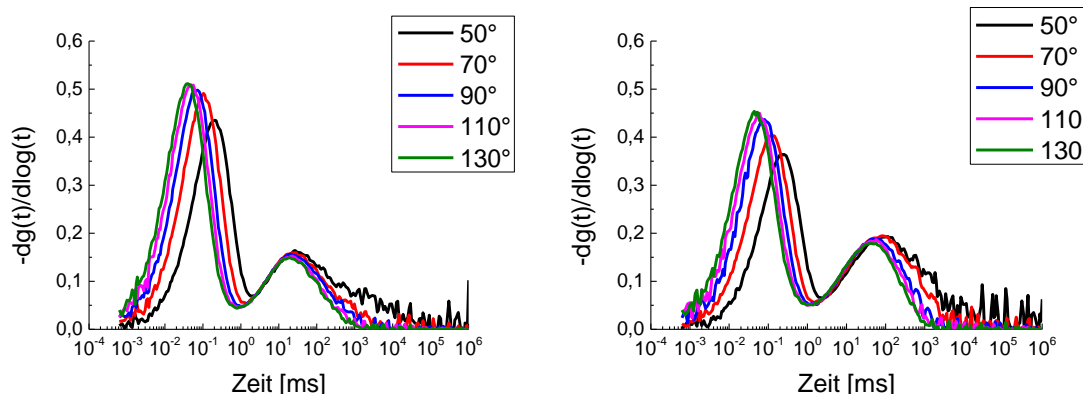


Abbildung 66: Relaxationszeitverteilungsfunktionen von 10/2-1-60/728 (links) und 5/4-1-60/728 (rechts) bei 35 °C.

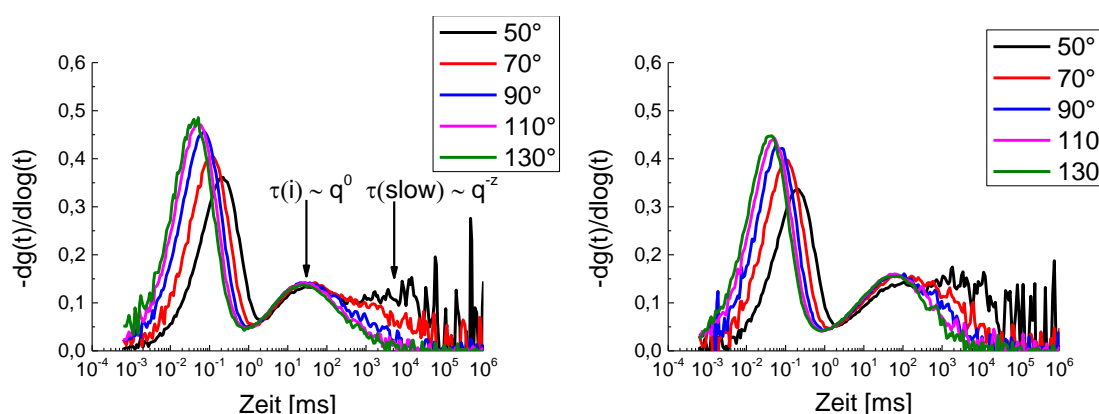


Abbildung 67: Relaxationszeitverteilungsfunktionen von 15/2-1-60/728 (links) und 7,5/4-1-60/728 (rechts) bei 35 °C.

Wie bereits in Abschnitt 6.1.2.1.1 diskutiert wurde, besteht auch bei 60 mM SDS eine Tendenz der besseren Separation der beiden Prozesse $\Gamma(i)$ und $\Gamma(\text{slow})$ in Abhängigkeit von der relativen SM-Blocklänge. Je länger diese sind, umso stärker ist $\tau(\text{slow})$ im Verhältnis zu $\tau(i)$ zu höheren Zeiten verschoben und ein Einfluss auf die q -Abhängigkeit von $\tau(i)$ hebt sich auf.

6.1.2.2.1 q -Abhängigkeit von $\tau(i)$

Mit steigender Salzkonzentration nimmt die Überlagerung der beiden Prozesse $\Gamma(i)$ und $\Gamma(\text{slow})$ ab. Dieselbe Systematik wurde am Verhalten der simultanen Konzentrationssteigerung von SDS und NaCl, also durch Steigerung der Mizellbildnerkonzentration ebenfalls festgestellt.

In Abbildung 68 ist die Entwicklung der q -Abhängigkeiten anhand der Steigungen der Relaxationszeiten für unterschiedliche NaCl-Konzentrationen für 60 mM SDS (links) und für 177 mM SDS (rechts) durch doppeltlogarithmische Auftragung von $\tau(i)$ gegen q dargestellt. Exemplarisch ist zu sehen, dass die $\tau(i)$ -Werte ab 728 mM NaCl bei 60 und 177 mM SDS unabhängig von q sind, jeweils kenntlich gemacht durch eine horizontale Linie.

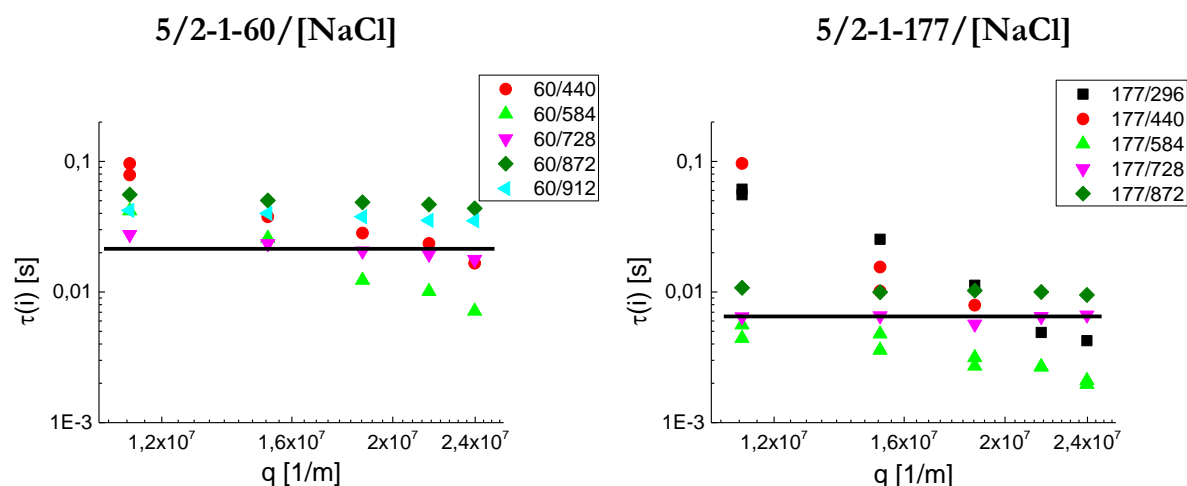


Abbildung 68: $\tau(i)$ aufgetragen gegen q von Probe 5/2-1- bei 35 °C. Links: bei 60 mM SDS. Rechts: bei 177 mM SDS. Es wurde jeweils die NaCl-Konzentration variiert.

Die Entwicklung des q -unabhängigen Prozesses von $\tau(i)$ bei 177 mM SDS in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration (Abbildung 68, rechts), ähnelt dem Verhalten von $\tau(i)$ bei Steigerung der Mizellbildnerkonzentration. Die erreichten q -unabhängigen $\tau(i)$ -Werte entsprechen denselben $\tau(i)$ -Werten von Proben bei denen die Mizellbildnerkonzentration oberhalb der Grenzkonzentration variiert wurde (vergleiche dazu Abbildung 57, 59 und 60). Die $\tau(i)$ -Werte liegen gleichsam bei ca 5-10 ms.

Ebenso verhält es sich bei den 60 mM SDS-Proben, sie weisen bei 728 mM NaCl eine einheitliche, von der relativen SM-Blocklänge unabhängige Relaxationszeit für $\tau(i)$ von ca 10-40 ms auf (Abbildung 68, links).

In Abbildung 69 sind die q -unabhängigen Relaxationszeiten unterschiedlicher Proben bei 728 mM NaCl gegen die relative SM-Blocklänge aufgetragen. Es zeigt sich jeweils für 60 und 177 mM SDS-Proben eine von der relativen SM-Blocklänge unabhängige Relaxationszeit von $\tau(i)$. Proben mit doppelter und dreifacher SM-Blockkonzentration hingegen $x/y-1-[SDS]/728$ ($y = 4, 6$) weisen bei 60 mM eine besonders starke Abweichung von der charakteristischen Relaxationszeit von 20 - 30 ms auf. Es werden deutlich höhere Relaxationszeiten erzielt (ungefüllte Symbole). Bei 177 mM SDS weichen Proben mit dreifacher SM-Blockkonzentration (5/6-1-) nur moderat von der charakteristischen Relaxationszeit mit 1-facher SM-Block-Konzentration von 5 - 7 ms ab. Die Relaxationszeiten der Proben 5/4-1- sowie 7,5/4-1- sind bei doppelter SM-Block-Konzentration identisch.

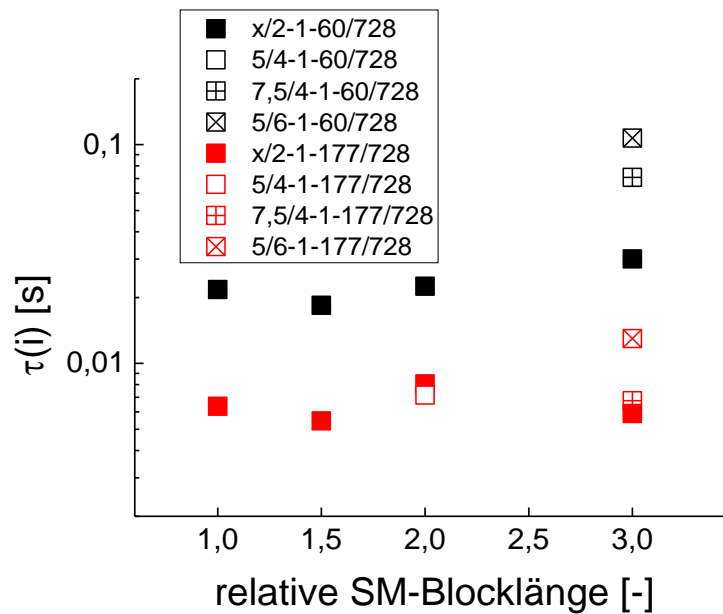


Abbildung 69: $\tau(i)$ -Werte bei jeweils 60 mM SDS und 177 mM SDS bei 728 mM NaCl und 35 °C aufgetragen gegen die relative SM-Blocklänge. Die dargestellten rel. SM-Blocklängen entsprechen den folgenden Proben: **(1)** 5/2; **(1,5)** 7,5/2; **(2)** 10/2; 5/4 und **(3)** 15/2; 7,5/4; 5/6.

6.1.3 Der langsame Prozess

6.1.3.1 $\tau(\text{slow})$ in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration und unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge

In Abbildung 70 sind die Relaxationszeiten $\tau(\text{slow})$ aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration von Proben mit unterschiedlichen relativen SM-Blocklängen (rel. SM-Blocklänge): 5/2-1- (1), 10/2-1- (2) und 15/2-1- (3) bei 35 °C. Die Relaxationszeiten $\tau(\text{slow})$ wurden bei kleinen Streuwinkeln von 50 und 70° gemessen, da entsprechend die Peakhöhe von $\tau(\text{slow})$ (Amplitude des langsamen Prozesses) am größten ist. Bei größeren Winkeln zwischen 110 und 130° hebt sich der Peak nicht merklich vom Grundrauschen ab. $\tau(\text{slow})$ liegt zwischen 0,3 und 50 s. Die Relaxationszeiten der Probe 15/2-1- lieferten bessere Ergebnisse bei 70°, daher wurden diese in Abbildung 70 dargestellt. Aufgrund der q-Abhängigkeit sind die Relaxationszeiten für die 15/2-1-Proben in Richtung kleinerer Relaxationszeiten verschoben, jedoch bleibt der generelle Trend erhalten. Es ist zu erkennen, dass die Relaxationszeiten einer Messreihe für eine bestimmte enthaltene relative SM-Blocklänge jeweils ein Minimum durchschreiten. Je größer die relative SM-Blocklänge ist, desto höher ist die Mizellbildnerkonzentration am Minimum. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Probe 15/2-1- erst bei 177 mM SDS und 584 mM NaCl ein Minimum von $\tau(\text{slow})$ aufweist, für kürzere SM-Blöcke erscheint das Minimum für 5/2-1 bei 87 mM SDS und 288 mM NaCl und für 10/2-1- bei 155 mM SDS und 511 mM NaCl. Dieses Verhalten ist ähnlich mit dem Kurvenverlauf der schnellen Relaxationszeit $\tau(\text{fast})$ für Proben mit unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge. Ebenfalls steigt die Mizellbildnerkonzentration am Minimum von $\tau(\text{fast})$ mit der relativen SM-Blocklänge in den Proben, siehe Abbildung 47.

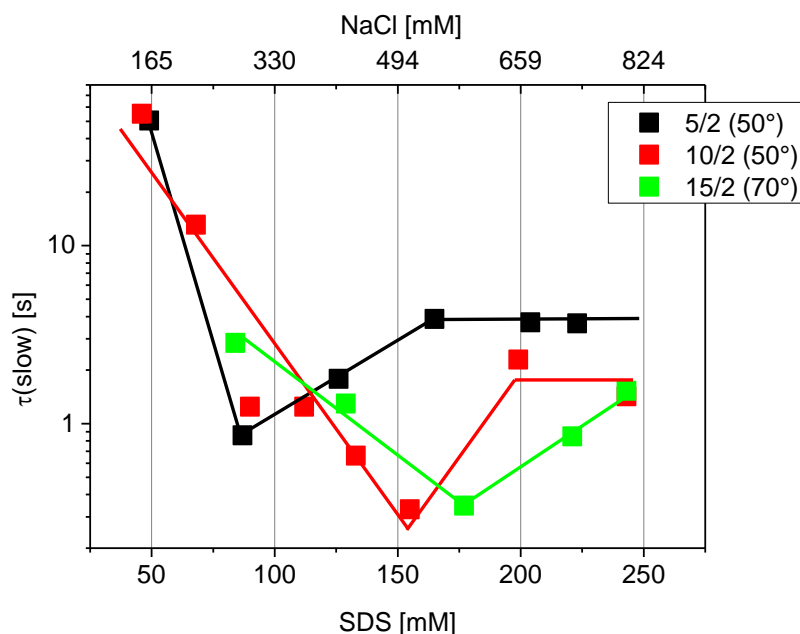


Abbildung 70: $\tau(\text{slow})$ der Messreihen 5/2-1 (schwarz), 10/2-1 (rot) und 15/2-1 (grün) aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration kleinen Messwinkeln (50-70°) und 35 °C

6.1.3.2 q-Abhängigkeit von $\tau(\text{slow})$

In Abbildung 71 sind die Relaxationszeitverteilungsfunktionen von Probe 15/2-1-243/800 bei fünf Streuwinkeln zwischen 50-130° bei 35 °C dargestellt. In Abhängigkeit von dem Streuwinkel bzw. q nimmt die Peakhöhe von $\tau(\text{slow})$ ab (Pfeilrichtung unten), gleichzeitig steigt die Peakhöhe von $\tau(\text{fast})$ (Pfeilrichtung oben). Ebenso ist eine Abnahme von $\tau(\text{slow})$ mit steigendem q zu erkennen, dies ist ein zu erwartender Befund für Relaxationszeiten in Abhängigkeit von q bei diffusiven Prozessen.

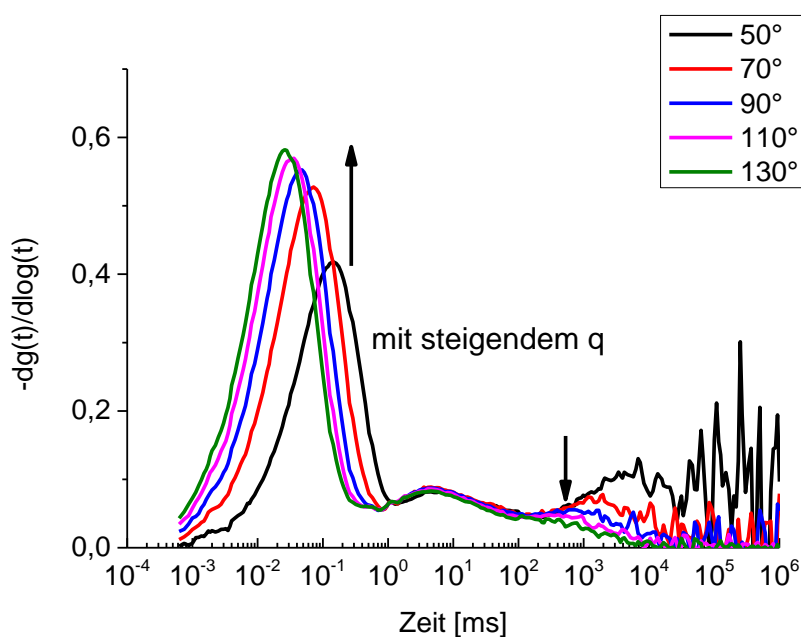


Abbildung 71: Verteilungsfunktion von Probe 15/2-1-243/800 bei 35 °C für unterschiedliche Winkel zwischen 50 und 130°.

Die Exponenten z der q -Abhängigkeiten der langsamen Relaxationszeit $\tau(\text{slow})$ der Proben 5/2-1-, 10/2-1- und 15/2-1- in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration sind in Abbildung 72 dargestellt. Sie wurden erhalten aus der doppeltlogarithmischen Auftragung von $\tau(\text{slow})$ gegen q , siehe Abschnitt 3.4.3. Tendenziell erzielen Proben mit kleineren relativen SM-Blocklängen wie 5/2-1- und 10/2-1- z -Exponenten von -2 bis -2,5. Bei 5/2-1-Proben besteht möglicherweise eine Abhängigkeit von z von der Mizellbildnerkonzentration. Bei geringen Mizellbildnerkonzentrationen werden sehr hohe Exponenten von einem Betrag 5 gemessen. Die langsame Relaxationszeit und die daraus ermittelten z -Exponenten unterliegen einem gewissen Fehler, da der Peak von $\tau(\text{slow})$ sich vom Grundrauschen der Relaxationszeitverteilungsfunktion nur schwach abhebt.

Proben mit den längsten SM-Blöcken von 15/2-1- erzielen über den gesamten Mizellbildnerkonzentrationsbereich sehr hohe Winkelabhängigkeiten von ca. -4,25.

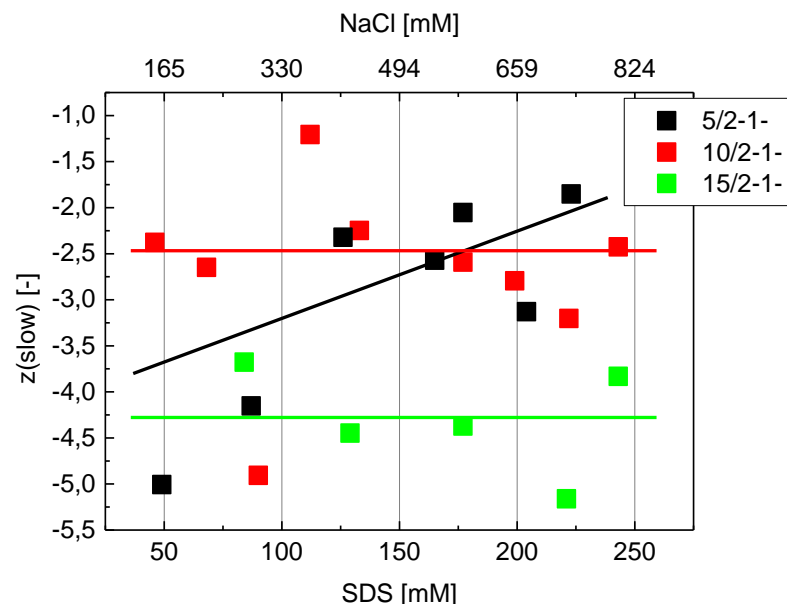


Abbildung 72: Winkelabhängigkeiten (z) des langsamen Prozesses der Messreihen 5/2-1 (schwarz), 10/2-1 (rot) und 15/2-1 (grün) aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration, bei 35 °C.

6.1.3.3 Einfluss der SM-Block-Konzentration auf $\tau(\text{slow})$

In Abbildung 73 sind die Relaxationszeitverteilungskurven für unterschiedliche Streuwinkel zwischen 50 und 130° von den Proben 5/6-1-177/728 und 15/2-1-177/728 mit der relativen SM-Blocklänge 3 bei 35 °C dargestellt. Die Verteilungskurven von Probe 5/6-1- sind um den Faktor 0,17 auf der y-Achse verschoben. Die Probe 5/6-1- enthält die dreifache SM-Blockkonzentration im Vergleich zu Probe 15/2-1-. Die q -abhängigen Relaxationszeiten $\tau(\text{slow})$ scheinen nicht von der SM-Blockkonzentration abhängig zu sein, da die q -abhängigen Peakmaxima dieselben Zeiten von $\tau(\text{slow})$ aufweisen, dargestellt als vertikale Linien in entsprechender Farbgebung. Die Relaxationszeit $\tau(i)$ ist bei der dreifachen SM-Block-Konzentration erhöht, dieser Befund wurde bereits in Abschnitt

6.1.2.2.1 festgestellt. Bei dieser Darstellung liegt ebenso eine große Unsicherheit bei der Bestimmung von $\tau(\text{slow})$ für große Streuwinkel vor.

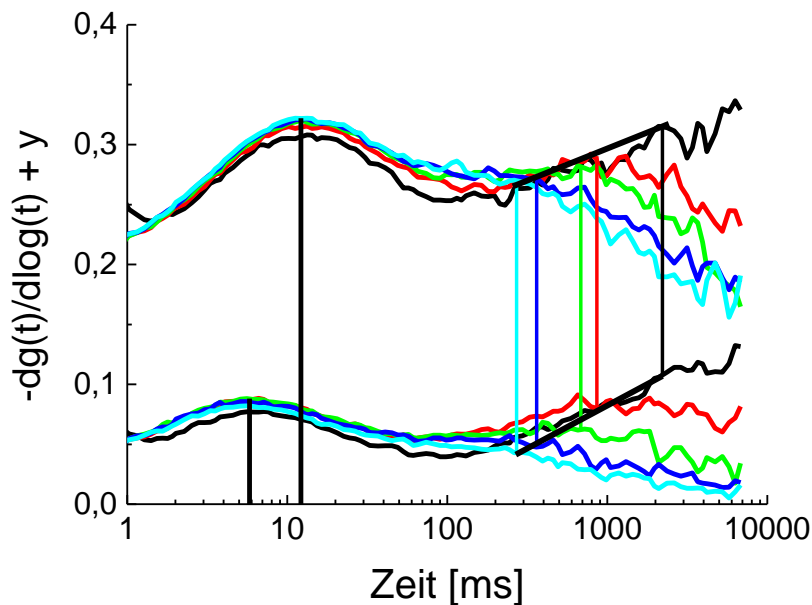


Abbildung 73. Oben: Relaxationszeitverteilung 5/6-1-177/728 (dreifache SM-Block-Konzentration – 6 mol-%) $y = 0,17$. Unten: Relaxationszeitverteilung 15/2-1-177/728 (einfache SM-Blockkonzentration – 2 mol-%) $y = 0$. Jeweils gemessen bei 35 °C.

6.1.3.4 $\tau(\text{slow})$ bei 60 mM SDS und Variation der NaCl-Konzentration

Da die Relaxationszeiten von $\tau(i)$ und $\tau(\text{slow})$ in den Messreihen der 1 %-igen Copolymerproben bei variiertem Salzgehalt und konstanter SDS-Konzentration von 60 mM SDS weitestgehend überlagern, lässt sich kein besonderer Erkenntnisgewinn extrahieren, wie bereits in Abschnitt 6.1.2.2 für das Verhalten der mittleren und der langsamen Relaxationszeit gezeigt wurde.

6.1.3.5 $\tau(\text{slow})$ bei 177 mM SDS und Variation der NaCl-Konzentration

Exemplarisch sind die Relaxationszeiten des langsamen Prozesses bei einem Streuwinkel von 50° bzw. 90° und 35 °C für 5/2-1-, 10/2-1- und 15/2-1-Proben bei 177 mM SDS in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration aufgetragen in Abbildung 74. $\tau(\text{slow})$ nimmt für 10/2-1- und 15/2-1-Proben von 440 mM auf 584 mM ab und steigt ab 584 mM bis auf 728 mM NaCl wieder an. Der Verlauf der Auftragungen ähnelt dem Durchschreiten des $\tau(\text{slow})$ Minimums in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration wie in Abbildung 70. Das $\tau(\text{slow})$ Minimum von 10/2-1- in Abbildung 70 liegt bei 155 mM SDS und 511 mM NaCl, die NaCl-Konzentrationen ist mit dem Minimum bei 177 mM SDS von 584 mM NaCl vergleichbar. Für 15/2-1-177/584 ist ebenso das $\tau(\text{slow})$ -Minimum in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration erreicht. Die $\tau(\text{slow})$ -Werte von 15/2-1- sind aufgrund des

höheren Streuwinkels von 90° im Vergleich zu den anderen Messreihen aufgrund der q -Abhängigkeit nicht miteinander vergleichbar. Dies ist an dieser Stelle nicht von Belang, da es nur auf den Verlauf von $\tau(\text{slow})$ in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration ankommt. Der Verlauf von $\tau(\text{slow})$ für 5/2-1-Proben steigt mit der NaCl-Konzentration. In Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration wurde das $\tau(\text{slow})$ -Minimum in Abbildung 70 bei 5/2-1-87/288 gemessen, daher liegen wahrscheinlich ab der geringsten NaCl-Konzentration von 296 mM in Abbildung 74 die 5/2-1-177-Relaxationszeiten oberhalb des $\tau(\text{slow})$ -Minimums, bzw. das $\tau(\text{slow})$ -Minimum liegt unterhalb des gemessenen NaCl-Konzentrationsbereichs.

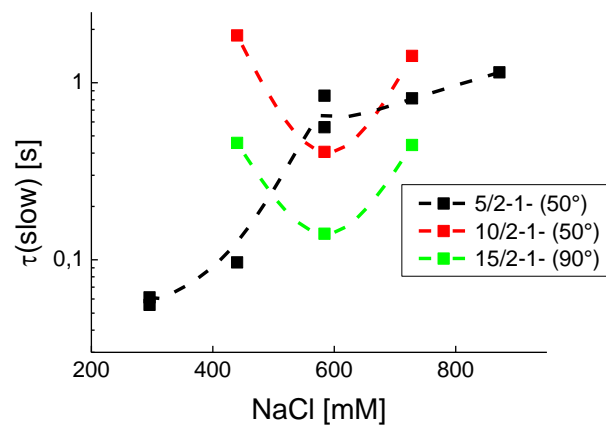


Abbildung 74: $\tau(\text{slow})$ der Messreihen 5/2-1- 10/2-1 und 15/2-1- bei 177 mM SDS aufgetragen gegen die NaCl-Konzentration bei einem Streuwinkel von 50° bzw. 90° und 35°C .

Die NaCl-Konzentration am $\tau(\text{slow})$ -Minimum von 177 mM SDS-Proben korreliert mit der entsprechenden NaCl-Konzentration von Proben am $\tau(\text{slow})$ -Minimum bei variierter Mizellbildnerkonzentration.

7 Vergleich DLS-Ergebnisse mit Rheologieergebnissen

In Abschnitt 5 wurde herausgearbeitet, dass möglicherweise eine Umstrukturierung der Netzwerkstruktur von „gefrorenen“ nichtmizellvermittelten Assoziationen der SM-Blöcke hin zu mizellvermittelten dynamischen Assoziationen der SM-Blöcke innerhalb von Mizellen in Abhängigkeit von der Mizellgröße bzw. der Mizellbildnerkonzentration stattfindet. Diese Befunde sind dokumentiert durch das Auflösen und die anschließende Neubildung der Netzwerkstruktur in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration, gemessen anhand der Viskosität und der dynamischen Moduln, siehe Abbildung 23, 30-33. Ebenso zeigen die Relaxationszeiten $\tau(\text{fast})$ und $\tau(\text{slow})$ in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration eine von der relativen SM-Blocklänge festgelegte Grenzkonzentration, an der jeweils ein Relaxationszeitminimum gemessen wurde, siehe Abbildung 47 und 70. Möglicherweise führen das Auflösen und das Neubilden des Netzwerks zu unterschiedlichen lokalen Viskositäten, die sich auf $\tau(\text{fast})$ auswirken.

Es wurde im Abschnitt 4.2.2 ausgeführt, dass die Viskosität in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration ein Minimum durchschreitet. Bei den ermittelten hohen Korrelationslängen ξ , bei sehr geringen oder erhöhten Mizellbildnerkonzentrationen, liegen wie beim Verlauf von $\tau(\text{fast})$ ebenfalls hohe dynamische Viskositäten vor, siehe Abbildung 51 und 55. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Korrelationslänge $\xi_\eta = \xi \cdot f(\eta)$ enthält möglicherweise noch einen von der Mizellbildnerkonzentration abhängigen lokalen Viskositätsbeitrag $f(\eta)$, weil mit einer Viskosität η_{H_2O} von Wasser bei 25 °C bzw. 35 °C gerechnet wurde, siehe Gl. (7-1).

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_{H_2O} \xi_\eta} \quad (7-1)$$

Die errechnete Korrelationslänge würde somit nicht exakt einer Netzkettlänge entsprechen sondern eher einer Netzkettlänge in unterschiedlich viskosen Medien.

Über den Vergleich der Peakmaxima von $\tau(\text{fast})$ und $\tau(\text{slow})$ in den Relaxationszeitverteilungsfunktionen konnte der langsame Prozess als Aggregatdiffusion bestimmt werden, siehe Abbildung 71. Aggregate verhalten sich in der dynamischen Lichtstreuung stark winkelabhängig, daher sind die Amplituden bei $\tau(\text{slow})$ deutlich größer bei kleineren Streuwinkeln.[44, 149] Je kleiner der Streuwinkel ist, desto größer ist die Streuintensität der Aggregate. Dies macht sich an dem Peakhöhenverhältnis zu Gunsten des langsamen Prozesses bemerkbar. Die Peakhöhe des schnellen Prozesses nimmt daher bei kleiner werdenden Streuwinkeln ab. [44] Der langsame Prozess weist einen Betrag z_{slow} von 2 - 5 auf. Das ist ein charakteristischer Befund für die Diffusion von Aggregaten [150] und typisch für ein unvollständig vernetztes System infolge unzureichenden Copolymergehalts. [27]

Es gibt zahlreiche Ursachen für den langsamen Prozess, sehr wahrscheinlich handelt es sich bei winkelabhängigen Prozessen um Diffusionsbewegungen von Aggregaten, laut Li et al. [150] und Wang [151]. Zum Beispiel haben Konak et al. [149] halbverdünnte Lösungen von Poly(-styrol-*co*-methylemethacrylat) in einem selektiven Lösungsmittel (Aceton) untersucht. Der langsame Prozess konnte dem dynamischen Diffusionsprozess von zufällig aggregierenden Aggregaten zugesprochen werden. Γ_{slow} skaliert mit q^{zslow} und z_{slow} ist größer 2 mit steigender Polymerkonzentration, aufgrund eines Interpenetrationsverhaltens der Aggregate. Nemoto et al. [132, 152] haben in wässrigen Boraxlösungen mittels LLS (Laser-Light-Scattering; Synonym für DLS) Polyvinylalkohol untersucht und konnten feststellen, dass z_{slow} im Bereich von -2 bis -3 liegt, wenn der Polymergehalt unterhalb der Überlappungskonzentration ist. Bei höheren Konzentrationen wird der Prozess winkelunabhängig, aufgrund der Bildung verschlaufend interpenetrierender Aggregate. Fang und Brown [136] berichten von einem Verschwinden des langsamen Prozesses oberhalb des Gelpunktes von wässrigen Polyvinylalkohol-Gelen. Suzuki et al. [137] vermuten, dass es während der Synthese eines Poly-N-isopropylacrylamid-Gels (PNIPA) zu einem frühen Stadium der Polymerisation eine PNIPA-Aggregatbildung erfolgt. Die Diffusion dieser Aggregate entspricht einem Prozess $\Gamma(\text{slow})$ unterhalb des Gelpunktes. Der langsame Prozess verschwindet sobald der Gelpunkt erreicht ist und die Aggregatdiffusion mit dem Einbau der Aggregate in den unendlich-großen Cluster zum Stillstand kommt.

Der langsame Prozess in den 1%-igen Proben kann somit auch durch Vergleich mit den oberen Literaturstellen mit Bestimmtheit als Aggregatdiffusion identifiziert werden. Möglicherweise bedeutet der Befund von Aggregaten, dass bei den verwendeten Proben mit 1% Copolymergehalt der Probenraum nur partiell von Gelpartikeln belegt wird, insbesondere beim Auflösen und bei der Neubildung der Netzwerkstruktur ist dies denkbar. Candau berichtet, dass sich solche Systeme dennoch verdickend und makroskopisch wie ein Gel verhalten können. [153] Stellt man den Befund der Aggregate in Bezug zu den unterschiedlich assoziierten SM-Blöcken ober- und unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner, dann ähnelt das System dem Verhalten von zwei unterschiedlichen Perkulationsvorgängen. Die Befunde geben Anlass zwei unterschiedliche Bindungswahrscheinlichkeiten zu formulieren. Ist in dem hydrophob-assoziierten System der Tensidanteil sehr gering oder nicht vorhanden, liegt eine hohe Bindungswahrscheinlichkeit p_{-M} für die nicht-Mizell-vermittelte, statische („gefrorene“) Assoziationen der hydrophoben Blöcke vor. Es können große Aggregate bis hin zu einem unendlichen großen Aggregat entstehen, wenn genug amphiphile Copolymerketten vorhanden sind. Unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner könnte es sich somit um eine Bindungswahrscheinlichkeit handeln, die von der Grenzflächenspannung der SM-Blöcke zu Wasser abhängig ist.

Erhöht man die Tensidkonzentration, wird die hydrophobe Wechselwirkung aufgrund der Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen hydrophoben Blöcken und Wasserphase herabgesetzt und der Wert von p_{-M} sinkt. Die über hydrophobe Wechselwirkungen resultierende assoziierte Netzwerkstruktur sollte geringer vernetzt sein bzw. es entstehen kleinere Aggregate. Chassenieux berichten von erhöhten Austauschraten der solvophoben Gruppen in diesem Zusammenhang. [27] Durch diese Interpretation kann ein Schrumpfen der Aggregate erklärt werden.

Stellt man durch NaCl die Mizellgröße genau auf die Größe eines hydrophoben Blockes ein, dann kann das hydrophob-assozierte Netzwerk gänzlich aufgelöst werden. Diese Möglichkeit kann mit einer Bindungswahrscheinlichkeit 0 von p_{-M} formuliert werden. Möglicherweise wird jeder hydrophobe Block jeweils in einer Mizelle gelöst und es liegen keine statischen SM-Block-Assoziationen vor. Bei dieser Mizellbildnerkonzentration werden die geringsten Viskositäten, Speichermoduln und Relaxationszeiten von $\tau(\text{slow})$ gemessen. $\tau(\text{slow})$ sollte dann der Aggregatrelaxation einer Copolymerkette entsprechen.

Darüber hinaus ist es möglich, größere Mizellen durch eine höhere Salzkonzentration zu generieren, welche wahrscheinlich mehr als einen hydrophoben Block aufnehmen können. Das System beginnt möglicherweise Mizell-vermittelt zu vernetzen. Es ergäbe sich ein neuer Vernetzungs-Typ mit einer neuen Bindungswahrscheinlichkeit p_{+M} . Können eine Vielzahl an hydrophoben Blöcken pro Mizelle solvatisiert werden, wird p_{+M} maximal. Mit zunehmender Mizellgröße ist denkbar, dass die Funktionalität in den vernetzenden Mizellen steigt und es konnten experimentell größere Aggregate anhand $\tau(\text{slow})$ gemessen werden und auch höhere Moduln und Viskositäten, vergleiche Abbildungen 23 und 70.

Die Größe p_{+M} ist wahrscheinlich auch von der Beobachtungszeit abhängig, da die Assoziationszeit eines SM-Blocks sehr kurzlebig ist und im Bereich von ca. 5 ms liegt. Die entstandenen Aggregate, die im Sekundenzeitraum von 1-10 s gemessen werden, kommen möglicherweise Zustände aus einer Anzahl an temporären SM-Block-Assoziationen, die gerade über Mizellen verknüpfen, während ein großer Anteil an SM-Blöcken dissoziiert vorliegt. Unterhalb der Assoziationszeit $\tau(i)$ steigt mit dem Polymeranteil die Wahrscheinlichkeit p_{+M} zur Vernetzung an, da eine maximale Anzahl an SM-Blöcken assoziiert sind, entsprechend wären zu dieser Zeit die größten Aggregate messbar. Winter und Mours [57] haben für die Gelierung physikalischer Netzwerke die Gelanzahl N_G als ein Kriterium für die Gelierung eingeführt, siehe Gleichung (7-2).

$$N_G = \frac{\lambda_{pg}}{t_p} = \frac{\text{Aggregatlebenszeit}}{\text{Prozesszeit}} \quad (7-2)$$

Das Kriterium besagt, dass bei $N_G > 10$ eine Gelierung beobachtet werden kann, bei Werten kleiner 1 liegt eine Flüssigkeit vor. Nichts ist bekannt von Materialien bei $N_G = 1$.

Für die nichtmizellvermittelte Assoziation der SM-Blöcke ist keine Assoziationszeit, wie $\tau(i)$, messbar. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bis zum Erreichen der Grenzkonzentration der Mizellbildner statische Assoziationen vorliegen. Ebenfalls kann argumentiert werden, dass aufgrund der schlechten Lösungsmittelqualität und der stärkeren Neigung der hydrophoben Blöcke mit sich selbst zu assoziieren (Neigung zur

intramolekularen Assoziation), unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner kein (ungehinderter) winkelunabhängiger viskoelastischer Prozess vorliegen kann, siehe Abbildung 30 und 31. Vergleiche hierzu auch die von Chassenieux beschriebenen kinetisch gefangenen „frozen nanoparticles“ in [27]. Folglich erscheint $\tau(i)$ erst ab der Grenzkonzentration der Mizellbildner.

Durch die zwei unterschiedlichen Bindungswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration wurde ein theoretischer Perkulationsansatz formuliert, der in modellhafter Weise das Assoziationsverhalten beschreibt.

Um den mizellvermittelten Bereich besser beschreiben zu können ist eine Betrachtung des q -unabhängigen Prozesses mit der DLS-Relaxationszeit $\tau(i)$ oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner nötig. Ein wichtiges Indiz für die mizellvermittelte Assoziation der SM-Blöcke ist die q -Unabhängigkeit von $\tau(i)$ als ein viskoelastischer Prozess.

Der schnelle Prozess beschreibt die kooperative Diffusion von Netzketten und der langsame Prozess kann generell der langreichweitigen Dichtefluktuationen bzw. der Aggregatdiffusionen zugeordnet werden. [150, 151, 154] Beide Prozesse sind hydrodynamischen Ursprungs, d. h. ein Materietransport in Form von Diffusion von Netzketten oder Aggregaten in der Probe führt bei der DLS-Messung zum messbaren Kontrastunterschied. Im Gegensatz dazu ist der dritte, mittlere Prozess q -unabhängig und ist nicht vom Materietransport abhängig, der Prozess hat einen sogenannten viskoelastischen Ursprung. Verschiedene Quellen zu unterschiedlichen Systemen transienter Netzwerke beschreiben jeweils einen q -unabhängigen viskoelastischen Prozess als Lebenszeit einer temporären physikalischen Verknüpfung. [28, 122, 142, 155–159] Zum Beispiel entspricht die Verbrückungs-Ringbildungs-Frequenz terminaler hydrophober Gruppen an telechelen Copolymeren, die über tensidstabilisierte Öltröpfchen vernetzen, einem q -unabhängigen Prozess, dessen inverse Prozessfrequenz der dynamisch-mechanischen Strukturrelaxationszeit entspricht. [28] Experimentelle Ergebnisse halbverdünnter Polymerlösungen unter θ -Bedingungen werden meist mit dem Transient-Gel-Modell von de Gennes und Brochard interpretiert. [45, 46] In diesem Modell ist die Relaxation des Netzwerkes als q -unabhängiger Prozess nicht vorhergesagt. Adam und Delsanti entwickelten dieses Modell weiter und erlaubten die Relaxation des q -unabhängigen Prozesses. [156] Der q -unabhängige Prozess wird oft als Relaxation von hydrodynamischen Barrieren interpretiert wie z. B. als ein Entschlaufungsvorgang von Polymerketten, als Relaxation von topologischen Einschränkungen/Behinderungen oder als Ursache schlechter Lösungsmittelqualität. [160, 161] Es wurden unter anderem auch bei guten Lösungsmittelbedingungen langsame q -unabhängige Prozesse mit hoher Amplitude beobachtet. [134, 161] Der langsame q -unabhängige Prozess tritt ebenfalls bei Systemen unterhalb ihrer Verschlaufungskettenlänge und bei nichtpolymeren Systemen auf. [134] Doi und Onuki interpretieren, dass der Massenfluss in Gel-ähnlichen Lösungen Deformationen am viskoelastischen Netzwerk verursacht. Die lokale elastische Spannung des Netzwerkes relaxiert durch Konzentrationsfluktuationen. Auf diese Weise zerfällt die Spannung des Netzwerkes als q -unabhängige Relaxation. [162]

Wang lieferte eine andere Erklärung desselben Prozesses und konnte einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Spannungsrelaxation der Lösung und der Autokorrelationsfunktion der Dynamischen Lichtstreuung aufstellen. Dieser Zusammenhang beruht auf unterschiedlichen partiellen Volumina von Polymer und Lösungsmittel. Diese ergeben eine dynamische Kopplung zwischen Konzentrations- und Dichtefluktuationen. Wang konnte zeigen, dass das Ausmaß der Spannungsrelaxation der Lösung die Autokorrelationsfunktion der DLS beeinflusst. [132, 144, 163] Verantwortlich dafür ist der Konzentrations-Dichte-Kopplungsparameter β . Der Kopplungsparameter β ist proportional zu dem Dichteunterschied zwischen den zwei Spezies z. B. Polymer und Lösungsmittel. Wang konnte zeigen, dass bei isopyknischen Bedingungen, also bei identischer Dichte von Polymer und Lösungsmittel, die viskoelastische q-unabhängige Mode in halbverdünnten verschlachten Lösungen aus Polystyrol und Diethylmalonat bei 35 °C verschwindet.[151] In diesem Fall ist $\beta = 1$ und das System verhält sich nach dem Transient-Gel-Modell (Pseudo-Gel-Modell) von de Gennes und Brochard.[163]

Wang [164, 165] berichtet, dass generell jeder q-unabhängige Prozess ein viskoelastischer Prozess ist und durch sein Modell in halbverdünnten und konzentrierten Polymerlösungen beschrieben werden kann, wobei folgende Rahmenbedingungen erfüllt sein müssen:

- Gute Lösungsmittel- bis θ -Bedingungen
- Dichteunterschied zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel
- Terminale Spannungsrelaxationszeit ist identisch mit der Relaxationszeit des q-unabhängigen Prozesses

Die Gruppe Filali [159] haben eine viskoelastische Mode in ihrem tertiären System aus telechalem amphiphilen Copolymer und in Wasser dispergierten Öltröpfchen messen können. Auch bei Untersuchungen von amphiphilen telechalen Copolymeren in Öl in Wasser Emulsionen von Schwab [142] und von Raspaud [141] treten viskoelastische Moden auf. Es ist somit anzunehmen, dass die Lösungsmittelbedingungen in den Öltröpfchen mindestens θ -Bedingungen aufweisen. Die Residenzzeit der hydrophoben Sticker als q-unabhängige Relaxationszeit (Extraktion des Stickers aus dem Öltröpfchen) ist auf einen von Wang beschriebenen viskoelastischen Prozess zurückzuführen. Ähnlich wie in Öltröpfchen sind in dem geschlossenen Mizellkompartiment die hydrophoben SM-Blöcke in den Dodecylresten des SDS und in sich selbst gelöst, daher ist wahrscheinlich die Bedingung der Lösungsmittelgüte erfüllt. Als weiteres Indiz spricht für die Erfüllung von mindestens θ -Bedingung der Befund einheitlicher Relaxationszeiten von τ_{MM} und $\tau(i)$ von Proben mit unterschiedlichen relativen SM-Blocklängen. Dies ist jeweils dokumentiert für Proben einer hohen Mizellbildnerkonzentration von 177 mM SDS und 728 mM NaCl, siehe Abbildungen 42 und 69. Die Dichte des Polymers wurde nicht bestimmt, daher kann lediglich indirekt durch den Befund des q-unabhängigen Prozesses darauf geschlossen werden, dass ein Dichteunterschied zwischen dem Copolymer und dem Lösungsmittel Wasser vorliegen sollte. In Abbildung 75 sind die Relaxationszeiten $\tau(i)$ und $\tau(slow)$ für einen Streuwinkel von 90° aus der dynamischen Lichtstreuung und die dynamisch-mechanisch ermittelte Relaxationszeit τ_{MM} für 10/2-1-Proben aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration bei 25 °C. Die dynamisch mechanische Relaxationszeit τ_{MM} (schwarze Symbole) ist oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner mit $\tau(i)$ (grüne

Symbole) identisch. Dieser Befund liefert die dritte erforderliche Bedingung für einen viskoelastischen Prozess nach der Theorie von Wang.

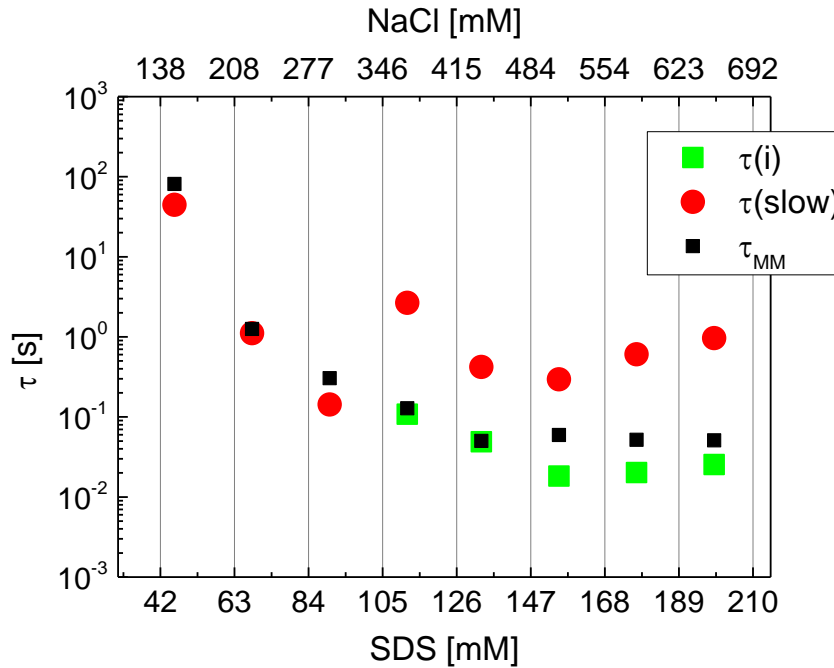


Abbildung 75: Relaxationszeiten $\tau(i)$ (gün), $\tau(slow)$ (rot) – jeweils bei 90° – und τ_{MM} (schwarz) aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration von 10/2-1-Proben bei 25°C

Die Messergebnisse deuten auf einen Prozess hin, der einem Mizell-vermittelten Assoziations/Dissoziationsvorgang, also einer Assoziationszeit eines hydrophoben Blocks zwischen dem netzwerkbildend-verbrückenden Mizellkern und der Wasserphase entspricht. Tuncaboylu und Mitarbeiter haben diese Möglichkeit ebenfalls in Betracht gezogen. [23] Die bevorzugten Lösungsmittelbedingungen müssen auch für den extrahierten SM-Block gelten, da sonst eine hinderliche Grenzflächenspannung wirken würde, welche diesen Prozess nicht ablaufen lässt. [134, 144, 151, 161, 163, 165] Daher muss als möglicher Mechanismus für die SM-Blockextraktion eine instantane Solvation des SM-Blocks innerhalb einer kleinen Mizelle erfolgen. Vorstellbar wäre, dass ein kleiner Teil der vernetzenden Mizelle um den SM-Block adsorbiert bzw. während der SM-Block-Extraktion mitgerissen wird.

Die Beschreibung des mittleren Prozesses als dynamische Assoziation eines SM-Blocks innerhalb der Mizelle und Dissoziation in die Wasserphase erhärtet den Befund der assoziativen Rouse-Moden. Die dynamisch-mechanische Relaxationszeit $\tau_{MM} = \tau_x$ für die Theorie der assoziativen Rouse-Moden ist laut Indei definiert als die Assoziationszeit eines einzelnen Stickers. τ_{MM} und $\tau(i)$ sind, wie in Abbildung 75 gezeigt, identisch bzw. ähnlich. Des Weiteren zeigen sich die von Indei erwähnten, mit assoziativen Rouse-Moden einhergehenden, einschränkenden Effekte auf die Dynamik des schnellen Prozesses durch Korrelationslängenunterschiede oberhalb der Grenzkonzentration, siehe Abbildung 55. Ein zusätzliches Indiz für das Vorliegen assoziativer Rouse-Moden.

Bei verminderter Mizellkonzentration z. B. bei 60 mM SDS-Proben und 728 mM NaCl wurden höhere Relaxationszeiten von τ_{MM} für 10/2-1- Proben gemessen, im Vergleich zu 177 mM SDS und 728 mM NaCl, vergleiche Abbildung 34 und Abbildung 35. Es wurde ausgehend von der Literatur von Chassenieux angenommen, dass sterische Hinderungen eine Ursache dafür sein können. Ebenso wird bei 10/2-1-60/728 eine Zunahme der Relaxationszeit $\tau(i)$ im Vergleich zu den Werten bei 177 mM SDS und 728 mM NaCl verzeichnet, siehe $\tau(i)$ bei der relativen SM-Blocklänge 2 in Abbildung 69. $\tau(i)$ ist insoweit erhöht, dass die Relaxationszeit mit $\tau(\text{slow})$ überlagert, siehe Abbildung 66. Dieser Vergleich zeigt, dass die von Chassenieux vorgeschlagene sterische Hinderung jeweils dynamisch-mechanisch und durch DLS, anhand von τ_{MM} und $\tau(i)$, gemessen werden kann.

Neben den messbaren Relaxationszeiten bei Mizellbildnergehalten oberhalb der Grenzkonzentration zeigt Abbildung 75 auch welche Relaxationszeiten unterhalb der Grenzkonzentration dynamisch-mechanisch ermittelt werden. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass $\tau(\text{slow})$ mit τ_{MM} in diesem Konzentrationsbereich identisch ist. Folglich konnte durch die Messungen der dynamischen Lichtstreuung gezeigt werden, dass bis zur Grenzkonzentration die Aggregatrelaxation als terminale Relaxationszeit bei der dynamisch-mechanischen Messung ermittelt wurde.

Tuncaboylu et al. hatten bei Viskositätsmessungen an 0,5 %-igen Proben bei Mizellbildnerkonzentrationen oberhalb der Grenzkonzentration festgestellt, dass die inverse Scherrate am Scherverdünnungsübergang ebenso der Bindungslebenszeit eines hydrophoben Blocks entspricht, also der mittleren Relaxationszeit $\tau(i)$. [15] Im Rahmen dieser Arbeit konnte anhand von Viskositätsmessungen ein weiteres nichtnewtonsches Verhalten bei niedrigeren Scherraten festgestellt werden, welches möglicherweise dem Prozess $\Gamma(\text{slow})$ der Aggregatrelaxation entspricht. Die sukzessiv einsetzende Scherverdünnung bei Scherraten oberhalb des Übergangs vom Newtonischen Plateau in Abbildung 76 bei den Proben 15/2-1-177/584 und 15/2-1-221/728 bei 35 °C kennzeichnet wahrscheinlich die Aggregatrelaxation. Die inverse Scherrate bei der Scherverdünnung weist dieselbe Größenordnung auf wie die Relaxationsrate des mittleren Prozesses $\Gamma(i)$ und der Relaxationsfrequenz der strukturellen Relaxation bei $G' = G''$. Ebenso sind die inversen Scherraten bei ca. 0,3/s vergleichbar mit den Relaxationszeiten von $\tau(\text{slow})$, vergleiche mit den Relaxationszeiten aus Abbildung 70.

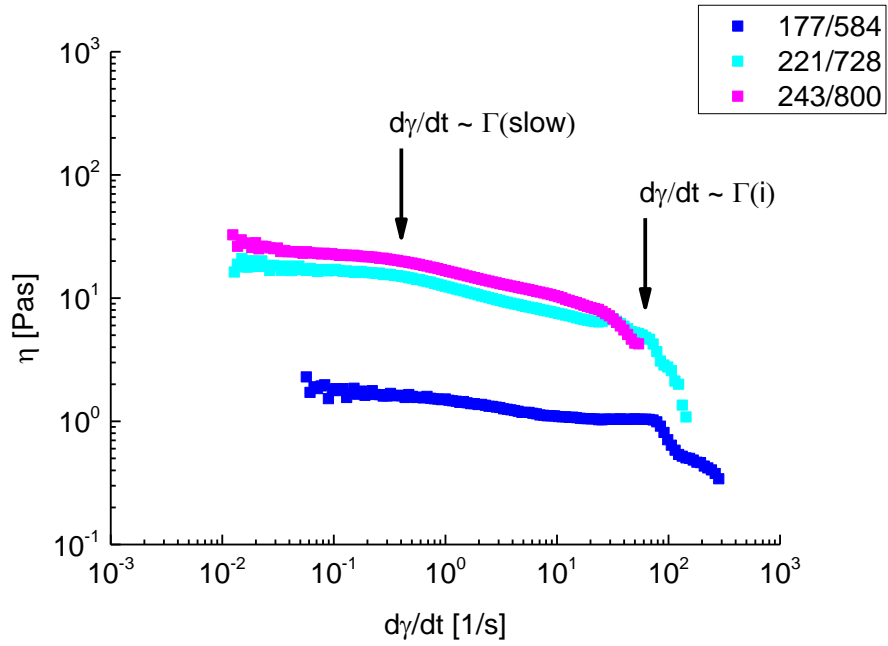


Abbildung 76: Viskosität aufgetragen gegen die Scherrate bei 35 °C für 15/2-1-Proben oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner, die gekennzeichneten Scherraten entsprechen möglicherweise den Relaxationsraten von Aggregaten $\Gamma(\text{slow})$, und dem mittleren q -unabhängigen Prozess $\Gamma(i)$

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Assoziationsverhalten von hydrophob modifizierten Polyacrylamiden in halbverdünnten Lösungen mittels dynamisch-mechanischer Messungen, Viskositätsmessungen und dynamischer Lichtstreuung untersucht. Aus frequenzabhängigen dynamisch-mechanischen Messungen wurde über den Schnittpunkt der G' - und G'' -Kurven eine Relaxationszeit τ_{MM} ermittelt. Die dynamische Lichtstreuung ergab 2 oder 3 Relaxationen, die durch die Relaxationszeiten $\tau(\text{fast})$ für die schnelle, $\tau(\text{slow})$ für die langsame und ggf. $\tau(i)$ für die mittlere Relaxation charakterisiert wurden. Die Abhängigkeit dieser Zeiten vom Streuwinkel (q-Abhängigkeit) wurde ebenfalls ermittelt. Es wurden vier unterschiedliche relative Stearylmetacrylat (SM)-Blocklängen in den Polyacrylamiden über die mizellare Copolymerisation hergestellt.

Die Synthese lief bei Konzentrationen im Bereich 5-15 % ab. Für die Messungen erfolgte eine Verdünnung auf in der Regel 1 %. Dabei konnten gezielt unterschiedliche Konzentrationen von Tensid (Natriumdodecylsulfat, SDS) und NaCl, zusammenfassend als Mizellbildner bezeichnet, eingestellt werden. Es konnte ein deutlicher Einfluss in Abhängigkeit von der relativen SM-Blocklänge in 1 %-igen Proben auf die gemessenen Größen festgestellt werden. Diese Einflüsse zeigen sich bereits durch Vergleich der dynamischen Moduln bei identischer Mizellbildnerkonzentration. Bei Variation der Mizellbildnerkonzentration ergibt sich eine proportionale Abhängigkeit zwischen der relativen SM-Blocklänge und der gemessenen Grenzkonzentration der Mizellbildner. Es stellt sich bei der jeweiligen Grenzkonzentration

- ein Minimum in der Viskosität,
- ein Minimum der Relaxationszeit $\tau(\text{fast})$ für den schnellen Prozess, welcher die kooperative Diffusion der Netzketten beschreibt und
- ein Minimum für den langsamen Prozess, der Relaxationszeit $\tau(\text{slow})$ ein, welche als Aggregatrelaxationszeit identifiziert wurde.

An der Grenzkonzentration tritt ein dritter q-unabhängiger Prozess in Erscheinung, der einer Assoziationszeit eines SM-Blocks entspricht. Nach den Arbeiten von Wang konnte der q-unabhängige Prozess als viskoelastischer Prozess identifiziert werden, der durch $\tau(i) = \tau_{MM}$ charakterisiert ist. Oberhalb der Grenzkonzentration wurde die Solvation der SM-Blöcke in Mizellen vorgeschlagen, denn gute oder θ -Bedingungen sind für die SM-Blöcke ausschließlich innerhalb der Mizelle realisierbar. Die geforderte Lösungsmittelgüte für die SM-Blöcke ist indiziert durch die Messung identischer viskoelastischer Relaxationszeiten von $\tau(i)$ bei unterschiedlichen relativen SM-Blocklängen von ca. 5 ms bei 35 °C.

Im Rahmen der dynamisch-mechanischen Messung konnten assoziative Rouse-Moden identifiziert werden. Es wurden kongruente Frequenzabschnitte der dynamischen Moduln unterhalb $1/\tau_{MM}$ gemessen. Die Breite des kongruenten Frequenzbereichs ließ sich über die Mizellbildnerkonzentration einstellen. In der Literatur von Indei wird diese Einflussnahme auf den kongruenten Frequenzbereich über die Einstellung des Verhältnisses aus Assoziations- zu Dissoziationsrate beschrieben. Je mehr Sticker pro Kette Assoziationen eingehen, desto breiter wird der kongruente Frequenzbereich. Übertragen auf die vorliegende Arbeit werden wahrscheinlich umso mehr SM-Blöcke für Assoziationen akquiriert, je größer die Mizellgröße ist bzw. je höher die Mizellbildnerkonzentration

oberhalb der Grenzkonzentration ist. Laut Indei liegt bei assoziativen Rouse-Moden ein einschränkender Einfluss auf die Dynamik der kooperativen Netzkettendiffusion vor. Es konnte festgestellt werden, dass über den Vergleich der Korrelationslängen bei 25 °C und 35 °C oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner ein deutlicher Unterschied vorliegt. Unterhalb der Grenzkonzentration werden nahezu identische Korrelationslängen bei 25 °C und 35 °C gemessen. Durch die Identifikation von τ_{MM} als Assoziationszeit eines SM-Blocks durch die von Wang beschriebene viskoelastische Relaxationszeit $\tau(i)$ und dem Befund der eingeschränkten Dynamik des schnellen Prozesses, konnten somit die kongruenten Frequenzabschnitte der dynamischen Moduln als assoziative Rouse-Moden identifiziert werden. Somit kann der von Tuncaboylu vorgeschlagene Befund eines Sol-Gel-Übergangs ausgeschlossen werden.

Bei sehr geringen Mizellbildnerkonzentrationen konnten dynamische Moduln gemessen werden, in denen G' oberhalb von G'' verläuft und mindestens um einen Faktor 10 größer ist. Es liegt keine Frequenzabhängigkeit von G' vor, diese Proben können als quasi-chemisch vernetzt angesehen werden. Das quasi-chemisch vernetzte Verhalten wurde auf die hohe Grenzflächenspannung der SM-Blöcke zurückgeführt. Chassenieux et al. berichten von kinetisch gehemmten Assoziationen, welche ursächlich der hohen Grenzflächenspannung solvophober Gruppen zuzuschreiben sind. Sie berichten, dass eine Tensidzugabe die Energiebarriere senkt und die Austauschrate solvophober Gruppen zunimmt. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz als wahrscheinliche Erklärung dieses Verhaltens angesehen. Mit steigender Mizellbildnerkonzentration nehmen die Aggregatrelaxationszeiten $\tau(\text{slow})$ und die Viskositätswerte ab. Es ist anzunehmen, dass aufgrund der Tensidkonzentrationserhöhung die Energiebarriere der SM-Blöcke in den eingefrorenen Assoziationen gesenkt wird und als Folge ein perkolationsartiger Abbau des Netzwerks bzw. der Aggregate stattfindet. Proben mit geringer relativer SM-Blocklänge erscheinen an der Grenzkonzentration flüssig. Es wird angenommen, dass ab dieser Konzentration SM-Blöcke innerhalb von Mizellen vorliegen und eine dynamische Assoziation der ungehinderten assoziierten SM-Blöcke mit einer messbaren Assoziationszeit von ca. 5 ms stattfindet. Unterhalb der Grenzkonzentration ist die terminale Relaxationszeit τ_{MM} identisch mit der Aggregatrelaxationszeit $\tau(\text{slow})$. Es kann in diesem Bereich keine dynamische Assoziationsrate oder Austauschrate gemessen werden. Es ist daher anzunehmen, dass die SM-Block-Assoziationen unterhalb der Grenzkonzentration statisch („eingefroren“) sind. Eine Abnahme der Aggregatrelaxationszeit ließe sich durch eine Abnahme der Bindungswahrscheinlichkeit als Energiebarriere-senkender Einfluss der Mizellbildnerkonzentration auf die Grenzflächenspannung der SM-Blöcke erklären. Als Folge abnehmender Bindungswahrscheinlichkeiten resultieren kleinere Aggregatrelaxationszeiten mit Zunahme der Mizellbildnerkonzentration bis zur Grenzkonzentration. Oberhalb der Grenzkonzentration steigen die Relaxationszeiten von $\tau(\text{slow})$ an, in diesem Fall wird aufgrund der steigenden Mizellgröße eine Zunahme der Funktionalitäten abgehender Kettenenden bzw. eine Zunahme der solvatisierten SM-Blöcke pro Mizelle angenommen. Das System ähnelt dem Phantommodell. Es wird vorgeschlagen, dass die steigende Funktionalität pro Mizelle zu größeren Aggregaten führt. Einhergehend steigt die

Relaxationszeit des schnellen Prozesses $\tau(\text{fast})$, die dynamische Viskosität und der Speichermodul an.

9 Literatur

1. Wever D, Picchioni F, Broekhuis AA (2011) Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science* 36(11):1558–1628
2. Nilsson MA, Kulkarni R, Gerberich L, Hammond R, Singh R, Baumhoff E, Rothstein JP (2013) Effect of fluid rheology on enhanced oil recovery in a microfluidic sandstone device. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 202:112–119
3. Agrawal SK, Sanabria-DeLong N, Tew GN, Bhatia SR (2006) Rheological characterization of biocompatible associative polymer hydrogels with crystalline and amorphous endblocks. *J. Mater. Res.* 21(08):2118–2125
4. Tew GN, Sanabria-DeLong N, Agrawal SK, Bhatia SR (2005) New properties from PLA–PEO–PLA hydrogels. *Soft Matter* 1(4):253
5. Castelletto V, Hamley IW, Xue W, Sommer C, Pedersen JS, Olmsted PD (2004) Rheological and Structural Characterization of Hydrophobically Modified Polyacrylamide Solutions in the Semidilute Regime. *Macromolecules* 37(4):1492–1501
6. Morawetz H (1992) *Water-soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties and Applications* edited by S. W. Shalaby, C. L. McCormick and G. B. Butler, ACS Symposium 467, American Chemical Society, Washington, D.C. (1991). *Polym. Adv. Technol.* 3(2):95
7. Schulz DN, Glass JE (eds) (1991) *Polymers as Rheology Modifiers*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC
8. Winnik MA, Yekta A (1997) Associative polymers in aqueous solution. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2(4):424–436
9. Glass JE (1986) *Water-Soluble Polymers*, vol. 213. American Chemical Society, Washington, DC
10. Glass JE (1996) Hydrophilic polymers. Performance with environmental acceptance. *Advances in chemistry series*, vol. 248. American Chemical Society, Washington, DC
11. Annable T, Buscall R, Ettelaie R (1996) Network formation and its consequences for the physical behaviour of associating polymers in solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 112(2-3):97–116
12. Hwang FS, Hogen-Esch TE (1995) Effects of Water-Soluble Spacers on the Hydrophobic Association of Fluorocarbon-Modified Poly(acrylamide). *Macromolecules* 28(9):3328–3335
13. English RJ, Raghavan SR, Jenkins RD, Khan SA (1999) Associative polymers bearing n-alkyl hydrophobes: Rheological evidence for microgel-like behavior. *J. Rheol.* 43(5):1175
14. Chassenieux C, Nicolai T, Benyahia L (2011) Rheology of associative polymer solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16(1):18–26
15. Tuncaboylu DC, Argun A, Sahin M, Sari M, Okay O (2012) Structure optimization of self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions. *Polymer* 53(24):5513–5522
16. Regalado EJ, Selb J, Candau F (1999) Viscoelastic Behavior of Semidilute Solutions of Multisticker Polymer Chains. *Macromolecules* 32(25):8580–8588
17. Feng Y, Billon L, Grassl B, Bastiat G, Borisov O, François J (2005) Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine. *Polymer* 46(22):9283–9295
18. Zhu Z, Jian O, Paillet S, Desbrières J, Grassl B (2007) Hydrophobically modified associating polyacrylamide (HAPAM) synthesized by micellar copolymerization at high monomer concentration. *European Polymer Journal* 43(3):824–834
19. Witten TA, Cohen MH (1985) Crosslinking in shear-thickening ionomers. *Macromolecules* 18(10):1915–1918

20. Nicolai T, Randrianantoandro H, Prochazka F, Durand D (1997) Viscoelastic Relaxation of Polyurethane at Different Stages of the Gel Formation. 2. Sol–Gel Transition Dynamics. *Macromolecules* 30(19):5897–5904
21. Hayashi S, Ikeda S (1980) Micelle size and shape of sodium dodecyl sulfate in concentrated sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem.* 84(7):744–751
22. Tuncaboylu DC, Sari M, Oppermann W, Okay O (2011) Tough and Self-Healing Hydrogels Formed via Hydrophobic Interactions. *Macromolecules* 44(12):4997–5005
23. Tuncaboylu DC, Sahin M, Argun A, Oppermann W, Okay O (2012) Dynamics and Large Strain Behavior of Self-Healing Hydrogels with and without Surfactants. *Macromolecules* 45(4):1991–2000
24. Tuncaboylu DC (2011) Hydrophobic associations in gels: Hybrid organo-cryogels and hydrophobically modified hydrogels. Tez (Doktora). Istanbul Technical University, Istanbul
25. Narita T, Mayumi K, Ducouret G, Hébraud P (2013) Viscoelastic Properties of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Having Permanent and Transient Cross-Links Studied by Microrheology, Classical Rheometry, and Dynamic Light Scattering. *Macromolecules* 46(10):4174–4183
26. Indei T, Takimoto J (2010) Linear viscoelastic properties of transient networks formed by associating polymers with multiple stickers. *J. Chem. Phys.* 133(19):194902
27. Nicolai T, Colombani O, Chassenieux C (2010) Dynamic polymeric micelles versus frozen nanoparticles formed by block copolymers. *Soft Matter* 6(14):3111
28. Michel E, Porte G, Cipelletti L, Appell J (2004) Analysis by the Two-Fluids Model of the Dynamical Behavior of a Viscoelastic Fluid Probed by Dynamic Light Scattering. *Langmuir* 20(3):984–990
29. Patist A, Oh SG, Leung R, Shah DO (2001) Kinetics of micellization: its significance to technological processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 176(1):3–16
30. Rubinstein M, Colby RH (2010) *Polymer physics*, Reprinted. Oxford Univ. Press, Oxford
31. Flory PJ (1953) *Principles of polymer chemistry*. The George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University. Cornell University Press, Ithaca
32. Eitouni HB, Balsara NP (2007) Thermodynamics of Polymer Blends. In: Mark JE (ed) *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer New York, New York, NY, pp 339–356
33. Dogu S (2013) Influence of temperature on light scattering of poly-N-isopropylacrylamide hydrogels synthesized by two different cross-linking methods. Dissertation TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld
34. Chang Y, McCormick CL (1993) Water-soluble copolymers. 49. Effect of the distribution of the hydrophobic cationic monomer dimethyldodecyl(2-acrylamidoethyl)ammonium bromide on the solution behavior of associating acrylamide copolymers. *Macromolecules* 26(22):6121–6126
35. Scholtan vW (1954) Molekulargewichtsbestimmung von Polyacrylamid mittels der Ultrazentrifuge. *Makromol. Chem.* 14(1):169–178
36. McCarthy KJ, Burkhardt CW, Parazak DP (1987) Mark–Houwink–Sakurada constants and dilute solution behavior of heterodisperse poly(acrylamide-co-sodium acrylate) in 0.5M and 1M NaCl. *J. Appl. Polym. Sci.* 33(5):1699–1714
37. Rubinstein M, Dobrynin AV (1999) Associations leading to formation of reversible networks and gels. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4(1):83–87
38. Glass JE (ed) (1989) *Polymers in Aqueous Media*. Advances in Chemistry. American Chemical Society, Washington, DC
39. Larson RG (1999) *The structure and rheology of complex fluids*. Topics in chemical engineering. Oxford University Press, New York

-
40. Kujawa P, Audibert-Hayet A, Selb J, Candau F (2004) Rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes in semidilute aqueous solutions. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 42(9):1640–1655
 41. Leibler L, Rubinstein M, Colby RH (1991) Dynamics of reversible networks. *Macromolecules* 24(16):4701–4707
 42. Colby RH, Rubinstein M, Daoud M (1994) Hydrodynamics of polymer solutions via two-parameter scaling. *J. Phys. II France* 4(8):1299–1310
 43. Graessley W (1980) Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymer* 21(3):258–262
 44. Hiroi T, Ohl M, Sakai T, Shibayama M (2014) Multiscale Dynamics of Inhomogeneity-Free Polymer Gels. *Macromolecules* 47(2):763–770
 45. Brochard F, de Gennes, P. G. (1977) Dynamical Scaling for Polymers in Theta Solvents. *Macromolecules* 10(5):1157–1161
 46. Gennes PG de (1974) Remarks on entanglements and rubber elasticity. *J. Physique Lett.* 35(9):133–134
 47. Piculell L, Thuresson K, Lindman B (2001) Mixed solutions of surfactant and hydrophobically modified polymer. *Polym. Adv. Technol.* 12(1-2):44–69
 48. Thuresson K, Lindman B (1999) Association in nonionic cellulose ether solutions due to microcrystallites? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 159(1):219–226
 49. Indei T, Schieber JD, Takimoto J (2012) Effects of fluctuations of cross-linking points on viscoelastic properties of associating polymer networks. *Rheol Acta* 51(11-12):1021–1039
 50. Shao H, Parquette JR (2010) A pi-conjugated hydrogel based on an Fmoc-dipeptide naphthalene diimide semiconductor. *Chemical communications (Cambridge, England)* 46(24):4285–4287
 51. Aida T, Meijer EW, Stupp SI (2012) Functional supramolecular polymers. *Science (New York, N.Y.)* 335(6070):813–817
 52. Rossow T, Habicht A, Seiffert S (2014) Relaxation and Dynamics in Transient Polymer Model Networks. *Macromolecules* 47(18):6473–6482
 53. Lange, Ronald F. M., van Gorp M, Meijer EW (1999) Hydrogen-bonded supramolecular polymer networks. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 37(19):3657–3670
 54. Stauffer D (1976) Gelation in concentrated critically branched polymer solutions. Percolation scaling theory of intramolecular bond cycles. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 72:1354
 55. Gennes PG de (1976) Conformation of a polymer chain in certain mixed solvents. *J. Physique Lett.* 37(4):59–61
 56. Gennes Pd (1979) Scaling concepts in polymer physics. Cornell Univ. Press, Ithaca, NY
 57. Winter HH, Mours M (1997) Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transitions. In: *Neutron Spin Echo Spectroscopy Viscoelasticity Rheology*, vol. 134. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 165–234
 58. Chambon F, Winter H (1985) Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at the gel point. *Polymer Bulletin* 13(6)
 59. Chambon F (1987) Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry. *J. Rheol.* 31(8):683
 60. Winter HH (1986) Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *J. Rheol.* 30(2):367
 61. Scanlan JC, Winter HH (1991) Composition dependence of the viscoelasticity of end-linked poly(dimethylsiloxane) at the gel point. *Macromolecules* 24(1):47–54

62. Winter HH, Morganelli P, Chambon F (1988) Stoichiometry effects on rheology of model polyurethanes at the gel point. *Macromolecules* 21(2):532–535
63. Winter HH (1987) Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G'-G''$ crossover? *Polym. Eng. Sci.* 27(22):1698–1702
64. Shibayama M, Norisuye T (2002) Gel Formation Analyses by Dynamic Light Scattering. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75(4):641–659
65. Martin JE, Wilcoxon JP (1988) Critical Dynamics of the Sol-Gel Transition. *Phys. Rev. Lett.* 61(3):373–376
66. Shibayama M (2006) Universality and Specificity of Polymer Gels Viewed by Scattering Methods. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79(12):1799–1819
67. Israelachvili JN (2011) Intermolecular and surface forces, 3rd ed. Academic Press, Burlington, MA
68. Winter R, Noll F, Czeslik C (2011) Methoden der biophysikalischen Chemie, 2., überarb. und erw. Aufl. Studium. Vieweg + Teubner, Wiesbaden
69. Chandler D (2005) Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature* 437(7059):640–647
70. Kauzmann W (1959) Some Factors in the Interpretation of Protein Denaturation. In: *Advances in Protein Chemistry Volume 14*, vol. 14. Elsevier, pp 1–63
71. Tanford C (1980) The hydrophobic effect. Formation of micelles and biological membranes 2d ed. A Wiley-Interscience publication. J. Wiley, New York
72. Hill A, Candau F, Selb J (1993) Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules* 26(17):4521–4532
73. Gao B, Guo H, Wang J, Zhang Y (2008) Preparation of Hydrophobic Association Polyacrylamide in a New Micellar Copolymerization System and Its Hydrophobically Associative Property. *Macromolecules* 41(8):2890–2897
74. Volpert E, Selb J, Candau F (1996) Influence of the Hydrophobe Structure on Composition, Microstructure, and Rheology in Associating Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization. *Macromolecules* 29(5):1452–1463
75. Bock J, Siano DB, Valint PL, Pace SJ (1989) Structure and Properties of Hydrophobically Associating Polymers. In: Glass JE (ed) *Polymers in Aqueous Media*, vol. 223. American Chemical Society, Washington, DC, pp 411–424
76. Candau F, Selb J (1999) Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization.1. *Advances in Colloid and Interface Science* 79(2-3):149–172
77. S. Richard Turner, Donald B. Siano, Jan Bock (1985) Acrylamide-alkylacrylamide copolymers(US Patent 4 520 182)
78. S. Richard Turner, Donald B. Siano, Jan Bock (1985) Micellar process for the production of acrylamide-alkyl acrylamide copolymers(US Patent 4 528 348 A)
79. Syamalarao Evani (1984) Water-dispersible hydrophobic thickening agent(US Patent 4 432 881)
80. Lindman, B. and Wennerström (1980) Micelles. *Topics in current chemistry*, vol. 87. Springer, Berlin
81. Hassan PA, Raghavan SR, Kaler EW (2002) Microstructural Changes in SDS Micelles Induced by Hydrotropic Salt. *Langmuir* 18(7):2543–2548
82. Magid LJ (1998) The Surfactant–Polyelectrolyte Analogy. *J. Phys. Chem. B* 102(21):4064–4074
83. Missel PJ, Mazer NA, Benedek GB, Young CY, Carey MC (1980) Thermodynamic analysis of the growth of sodium dodecyl sulfate micelles. *J. Phys. Chem.* 84(9):1044–1057
84. Rehage H, Hoffmann H (1991) Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research. *Molecular Physics* 74(5):933–973

-
85. Sutherland E, Mercer SM, Everist M, Leaist DG (2009) Diffusion in Solutions of Micelles. What Does Dynamic Light Scattering Measure? *J. Chem. Eng. Data* 54(2):272–278
 86. Corti M, Degiorgio V (1981) Quasi-elastic light scattering study of intermicellar interactions in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions. *J. Phys. Chem.* 85(6):711–717
 87. Ikeda S, Hayashi S, Imae T (1981) Rodlike micelles of sodium dodecyl sulfate in concentrated sodium halide solutions. *J. Phys. Chem.* 85(1):106–112
 88. Magid LJ, Li Z, Butler PD (2000) Flexibility of Elongated Sodium Dodecyl Sulfate Micelles in Aqueous Sodium Chloride: A Small-Angle Neutron Scattering Study. *Langmuir* 16(26):10028–10036
 89. Mazer NA, Benedek GB, Carey MC (1976) An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chloride solutions using quasielastic light scattering spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 80(10):1075–1085
 90. Young CY, Missel PJ, Mazer NA, Benedek GB, Carey MC (1978) Deduction of micellar shape from angular dissymmetry measurements of light scattered from aqueous sodium dodecyl sulfate solutions at high sodium chloride concentrations. *J. Phys. Chem.* 82(12):1375–1378
 91. Zhao J, Fung BM (1993) NMR study of the transformation of sodium dodecyl sulfate micelles. *Langmuir* 9(5):1228–1231
 92. Siriawatwechakul W, Lafleur T, Prud'homme RK, Sullivan P (2004) Effects of organic solvents on the scission energy of rodlike micelles. *Langmuir* 20(21):8970–8974
 93. Molchanov VS, Philippova OE, Khokhlov AR, Kovalev YA, Kuklin AI (2007) Self-assembled networks highly responsive to hydrocarbons. *Langmuir* 23(1):105–111
 94. Kunieda H, Ozawa K, Huang K (1998) Effect of Oil on the Surfactant Molecular Curvatures in Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. B* 102(5):831–838
 95. Kumar S, Bansal D, Kabir-ud-Din (1999) Micellar Growth in the Presence of Salts and Aromatic Hydrocarbons: Influence of the Nature of the Salt. *Langmuir* 15(15):4960–4965
 96. Goodwin JW, Hughes RW (2008) Rheology for chemists. An introduction, 2nd ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge
 97. Cowie, J. M. G, Arrighi V (2008) Polymers. Chemistry and physics of modern materials, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton
 98. Schöpe HJ (2001) Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper, Mainz, Univ., Diss., 2001
 99. Schärfl W (2007) Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions. Springer Laboratory Manuals in Polymer Science. Springer Berlin Heidelberg
 100. Bremer, Leon G. B., Deriemaeker L, Finsy R, Gelade E, Joosten, Jacques G. H. (1993) Fiber optic dynamic light scattering, neither homodyne nor heterodyne. *Langmuir* 9(8):2008–2014
 101. Joosten, Jacques G. H., McCarthy JL, Pusey PN (1991) Dynamic and static light scattering by aqueous polyacrylamide gels. *Macromolecules* 24(25):6690–6699
 102. Shibayama M (1998) Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels. *Macromol. Chem. Phys.* 199(1):1–30
 103. Shibayama M, Fujikawa Y, Nomura S (1996) Dynamic Light Scattering Study of Poly(N - isopropylacrylamide- co -acrylic acid) Gels. *Macromolecules* 29(20):6535–6540
 104. Tscharnuter W (2006) Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing. In: Meyers RA (ed) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK
 105. Rička J (1993) Dynamic light scattering with single-mode and multimode receivers. *Applied optics* 32(15):2860–2875
 106. Neumann E (1988) Single-Mode Fibers. Fundamentals. Springer Series in Optical Sciences, vol. 57. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg

-
107. Gisler T, Rüger H, Egelhaaf SU, Tschumi J, Schurtenberger P, Rička J (1995) Mode-selective dynamic light scattering: theory versus experimental realization. *Applied optics* 34(18):3546–3553
 108. Biggs S, Hill A, Selb J, Candau F (1992) Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micellar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure. *J. Phys. Chem.* 96(3):1505–1511
 109. Cambridgesoft (2004) Desktop Support » FAQ » Details Question:.. What is the difference between logP and ClogP?
<https://www.cambridgesoft.com/support/DesktopSupport/KnowledgeBase/FAQ/details/Default.aspx?TechNote=736>. Accessed 19 March 2016
 110. Laun HM (1978) Description of the non-linear shear behaviour of a low density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function. *Rheol Acta* 17(1):1–15
 111. Green MS, Tobolsky AV (1946) A New Approach to the Theory of Relaxing Polymeric Media. *J. Chem. Phys.* 14(2):80
 112. Hill A, Candau F, Selb J (1993) Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. *Macromolecules* 26(17):4521–4532
 113. Peer WJ (1989) Polymerization of Hydrophobically Modified Polyacrylamide. In: Glass JE (ed) *Polymers in Aqueous Media*, vol. 223. American Chemical Society, Washington, DC, pp 381–397
 114. Dowling KC, Thomas JK (1990) A novel micellar synthesis and photophysical characterization of water-soluble acrylamide-styrene block copolymers. *Macromolecules* 23(4):1059–1064
 115. Branham K, Davis D, Middleton J, McCormick C (1994) Water-soluble polymers: 59. Investigation of the effects of polymer microstructure on the associative behaviour of amphiphilic terpolymers of acrylamide, acrylic acid and N-[(4-decyl)phenyl]acrylamide. *Polymer* 35(20):4429–4436
 116. Hill A, Candau F, Selb J (1991) Aqueous solution properties of hydrophobically associating copolymers. In: Corti M, Mallamace F (eds) *Trends in Colloid and Interface Science V*, vol. 84. Steinkopff, Darmstadt, pp 61–65
 117. Smith GL, McCormick CL (2001) Water-Soluble Polymers. 78. Viscosity and NRET Fluorescence Studies of pH-Responsive Twin-Tailed Associative Terpolymers Based on Acrylic Acid and Methacrylamide. *Macromolecules* 34(4):918–924
 118. Lund R, Willner L, Stellbrink J, Lindner P, Richter D (2006) Logarithmic chain-exchange kinetics of diblock copolymer micelles. *Phys. Rev. Lett.* 96(6):068302
 119. van Stam J, Creutz S, De Schryver, Frans C., Jérôme R (2000) Tuning of the Exchange Dynamics of Unimers between Block Copolymer Micelles with Temperature, Cosolvents, and Cosurfactants. *Macromolecules* 33(17):6388–6395
 120. Rager T, Meyer WH, Wegner G (1999) Micelle formation of poly(acrylic acid)-block-poly(methyl methacrylate) block copolymers in mixtures of water with organic solvents. *Macromol. Chem. Phys.* 200(7):1672–1680
 121. Underhill RS, Ding J, Birss VI, Liu G (1997) Chain Exchange Kinetics of Polystyrene- block -poly(2-cinnamoyl ethyl methacrylate) Micelles in THF/Cyclopentane Mixtures. *Macromolecules* 30(26):8298–8303
 122. de Molina, Paula Malo, Herfurth C, Laschewsky A, Gradzielski M (2012) Structure and dynamics of networks in mixtures of hydrophobically modified telechelic multiarm polymers and oil in water microemulsions. *Langmuir* 28(45):15994–16006

123. Petit-Agnely F, Iliopoulos I, Zana R (2000) Hydrophobically Modified Sodium Polyacrylates in Aqueous Solutions: Association Mechanism and Characterization of the Aggregates by Fluorescence Probing. *Langmuir* 16(25):9921–9927
124. Camail M, Margailan A, Martin I (2009) Copolymers of N-alkyl- and N-arylalkylacrylamides with acrylamide: influence of hydrophobic structure on associative properties. Part II: rheological behaviour in semi-dilute solution. *Polym. Int.* 58(2):155–162
125. Maerker JM (1986) Rheology Resulting from Shear-Induced Structure in Associating Polymer Solutions. *J. Rheol.* 30(1):77
126. Jenkins RD, Silebi CA, El-Aasser MS (1991) Steady-Shear and Linear-Viscoelastic Material Properties of Model Associative Polymer Solutions. In: Schulz DN, Glass JE (eds) *Polymers as Rheology Modifiers*, vol. 462. American Chemical Society, Washington, DC, pp 222–233
127. Vrahopoulou EP (1987) A Consideration of the Yamamoto Network Theory with Non-Gaussian Chain Segments. *J. Rheol.* 31(5):371
128. Panmai S, Prud'homme RK, Peiffer DG (1999) Rheology of hydrophobically modified polymers with spherical and rod-like surfactant micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 147(1-2):3–15
129. Biggs S, Selb J, Candau F (1992) Effect of surfactant on the solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide. *Langmuir* 8(3):838–847
130. Magny B, Iliopoulos I, Zana R, Audebert R (1994) Mixed Micelles Formed by Cationic Surfactants and Anionic Hydrophobically Modified Polyelectrolytes. *Langmuir* 10(9):3180–3187
131. Tanaka R, Meadows J, Williams PA, Phillips GO (1992) Interaction of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose with various added surfactants. *Macromolecules* 25(4):1304–1310
132. Koike A, Nemoto N, Inoue T, Osaki K (1995) Dynamic Light Scattering and Dynamic Viscoelasticity of Poly(vinyl alcohol) in Aqueous Borax Solutions. 1. Concentration Effect. *Macromolecules* 28(7):2339–2344
133. Nystroem B, Lindman B (1995) Dynamic and Viscoelastic Properties during the Thermal Gelation Process of a Nonionic Cellulose Ether Dissolved in Water in the Presence of Ionic Surfactants. *Macromolecules* 28(4):967–974
134. Sun Z, Wang CH (1994) Quasielastic Light Scattering and Viscoelastic Responses of Polymer Solutions. *Macromolecules* 27(20):5667–5673
135. Wang J (2015) The Origin of the Slow Mode in Dilute Aqueous Solutions of PEO. *Macromolecules* 48(5):1614–1620
136. Fang L, Brown W (1990) Decay time distributions from dynamic light scattering for aqueous poly(vinyl alcohol) gels and semidilute solutions. *Macromolecules* 23(13):3284–3290
137. Suzuki Y, Nozaki K, Yamamoto T, Itoh K, Nishio I (1992) Quasielastic light scattering study of the formation of inhomogeneities in gels. *J. Chem. Phys.* 97(5):3808
138. Stieber F, Hofmeier U, Eicke H, Fleischer G (1993) Diffusion Processes of Interacting Brownian Particles in Blockcopolymer-Microemulsion Transient Networks. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 97(6):812–818
139. Fleischer G, Stieber F, Hofmeier U, Eicke H (1994) On the Dynamics of Equilibrium Networks: POE-b-PI-b-POE Copolymers in H₂O/AOT/Isooctane Water in Oil Microemulsions. *Langmuir* 10(6):1780–1785
140. Eicke H, Hofmeier U, Quellet C, Zölzer U (1992) Microemulsion mediated polymer networks. In: *Physics of Polymer Networks*, vol. 90. Steinkopff, Darmstadt, pp 165–173
141. Raspaud E, Lairez D, Adam M, Carton J (1996) Triblock Copolymers in a Selective Solvent. 2. Semidilute Solutions. *Macromolecules* 29(4):1269–1277

-
142. Schwab M, Stühn B (2000) Relaxation phenomena and development of structure in a physically crosslinked nonionic microemulsion studied by photon correlation spectroscopy and small angle x-ray scattering. *J. Chem. Phys.* 112(14):6461
 143. de Gennes, P. G. (1976) Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model. *Macromolecules* 9(4):587–593
 144. Wang CH (1992) Dynamic light scattering and viscoelasticity of a binary polymer solution. *Macromolecules* 25(5):1524–1529
 145. Lee K, Kunjappu J, Jockusch S, Turro NJ, Widerschpan T, Zhou J, Smith BW, Zimmerman P, Conley W (2005). In: Sturtevant JL (ed) *Microolithography 2005*. SPIE, pp 537–553
 146. Aldrich 434930 Aldrich Polyacrylamide solution. average Mw 1,500, 50 wt. % in H₂O. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/434930?lang=de®ion=DE>
 147. BASF (2012) Stearyl Methacrylate 1618 - Specialty Monomers BASF. <http://www.specialty-monomers.basf.com/portal/streamer?fid=235706>
 148. Scherf R, Müller LS, Grosch D, Hübner EG, Oppermann W (2015) Investigation on the homogeneity of PMMA gels synthesized via RAFT polymerization. *Polymer* 58:36–42
 149. Koňák Č, Helmstedt M, Bansil R (1997) Dynamics in Solutions of Associating Statistical Copolymers. *Macromolecules* 30(15):4342–4346
 150. Li J, Ngai T, Wu C (2010) The slow relaxation mode: from solutions to gel networks. *Polym J* 42(8):609–625
 151. Wang CH, Sun Z, Huang QR (1996) Quasielastic light scattering of polystyrene in diethyl malonate in semidilute concentration. *J. Chem. Phys.* 105(14):6052
 152. Nemoto N, Koike A, Osaki K (1996) Dynamic Light Scattering and Dynamic Viscoelasticity of Poly(vinyl alcohol) in Aqueous Borax Solutions. 2. Polymer Concentration and Molecular Weight Effects. *Macromolecules* 29(5):1445–1451
 153. Klucker R, Candau F, Schosseler F (1995) Transient Behavior of Associating Copolymers in a Shear Flow. *Macromolecules* 28(19):6416–6422
 154. Kanaya T, Patkowski A, Fischer EW, Seils J, Gläser H, Kaji K (1994) Light scattering studies on long-range density fluctuations in a glass-forming polymer. *Acta Polym.* 45(3):137–142
 155. Adam M, Delsanti M (1977) Dynamical Properties of Polymer Solutions in Good Solvent by Rayleigh Scattering Experiments. *Macromolecules* 10(6):1229–1237
 156. Adam M, Delsanti M (1985) Dynamical behavior of semidilute polymer solutions in a .THETA. solvent: quasi-elastic light scattering experiments. *Macromolecules* 18(9):1760–1770
 157. Ewen B, Richter D, Farago B, Stühn B (1994) Neutron spin echo investigations on the segmental dynamics in semidilute polymer solutions under Θ - and good solvent conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 172-174:1023–1027
 158. Michel E, Cipelletti L, d’Humieres E, Gambin Y, Urbach W, Porte G, Appell J (2002) Self-diffusion and collective diffusion in a model viscoelastic system. *Phys. Rev. E* 66(3)
 159. Michel E, Filali M, Aznar R, Porte G, Appell J (2000) Percolation in a Model Transient Network: Rheology and Dynamic Light Scattering. *Langmuir* 16(23):8702–8711
 160. Brown W, Nicolai T (1990) Static and dynamic behavior of semidilute polymer solutions. *Colloid & Polymer Sci* 268(11):977–990
 161. Wang CH, Zhang XQ (1995) Quasielastic Light Scattering Investigation of Concentration Fluctuations and Coupling to Stress Relaxation in a Polymer Solution: Polystyrene in CCl₄. *Macromolecules* 28(7):2288–2296
 162. Doi M, Onuki A (1992) Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blends. *J. Phys. II France* 2(8):1631–1656

-
163. Wang CH (1991) Dynamic light scattering, mutual diffusion, and linear viscoelasticity of polymer solutions. *J. Chem. Phys.* 95(5):3788
 164. Brown W, Johnsen RM, Konak C, Dvoranek L (1991) Dynamics in concentrated polymer solutions by polarized Rayleigh–Brillouin scattering and dynamic light scattering. *J. Chem. Phys.* 95(11):8568
 165. Wang CH, Zhang XQ (1993) Quasielastic light scattering and viscoelasticity of polystyrene in diethyl phthalate. *Macromolecules* 26(4):707–714

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Konformation einer Polymerkette dargestellt als eine Kette thermischer Blobs (ξ_T). Links: in einem guten Lösungsmittel als aufgeweitetes Kettenknäuel. Rechts: in einem schlechten Lösungsmittel als kollabiertes globuläres Knäuel, aus [30].....	7
Abbildung 2. Oben: Viskosität aufgetragen gegen die Copolymerkonzentration hydrophob modifizierter Copolymere. Je höher die Hydrophob-Konzentration $[H]$ oder die hydrophobe Blocklänge N_H ist, desto höher ist die Viskosität in Abhängigkeit der Konzentration. Das Polyacrylamid-Homopolymer PAM weist die geringsten Viskositäten in Abhängigkeit der Konzentration auf. Unten: entsprechende Darstellung der Verdünnungsregimes: verdünnt, halbverdünnt unverschlaucht und verschlaucht, aus [16].	10
Abbildung 3: Speichermodul G' und Verlustmodul G'' als Funktion der normierten Kreisfrequenz $\omega\tau$, offene Symbole sind die G' -Moduln und die gefüllten entsprechen den G'' -Moduln eines Poly(2-vinylpyridin) in 2,3 mM HCl, der Verlauf der frequenzabhängigen Moduln weist Rouse-Verhalten auf, aus [30].....	15
Abbildung 4. Charakteristisches Frequenzspektrum von G' und G'' bei assoziativen Rouse-Moden. Links: Schematisch. Rechts: Simulationen jeweils für eine ansteigende Anzahl assoziierter Sticker pro Copolymerkette bei tausendfacher Assoziationsrate zu Dissoziationsrate, jeweils aus [26].....	16
Abbildung 5. Links: dynamische Moduln bei sukzessiver Zunahme der Assoziationsrate. Rechts: Zunahme der Häufigkeit der assoziierten hydrophoben Sticker je Kette, beide Darstellungen aus [26].....	19
Abbildung 6: Sol- und Gelanteil (P_{sol} & P_{gel}) in Abhängigkeit von der Bindungswahrscheinlichkeit p , Sol-Gel-Übergang tritt bei p_c ein, aus [30].....	24
Abbildung 7: Aggregatrelaxationszeit λ in Abhängigkeit von der Bindungswahrscheinlichkeit p , aus [57].....	24
Abbildung 8: am Sol-Gelübergang wird die Nullviskosität (η_0) unendlich groß und ein elastisches Verhalten wird durch den elastischen Modul G_e charakterisiert, aus [57].....	25
Abbildung 9: Schema einer mizellaren Copolymerisation in der Modellvorstellung, C18 entspricht dem hydrophoben Comonomer SM, aus [23]	28
Abbildung 10: Einfluss des Gehaltes an hydrophoben Comonomer bei der mizellaren Copolymerisation auf die resultierende Blocklänge NH und Blockanzahl S (ergibt sich aus der Anzahl Mizellen vor Polymerisation) im Copolymer, aus [24]	28
Abbildung 11. Links: Oszillatorisches Deformations- und Spannungssignal sind in Phase, es handelt sich um einen vollkommen elastischen Hookeschen Körper. Rechts: Oszillatorisches Deformations- und Spannungssignal sind um 45° ($\pi/2$) phasenverschoben, es handelt sich um eine Newtonsche Flüssigkeit, Abbildung abgeändert aus [30].....	31
Abbildung 12: doppelt-logarithmische Auftragung von Speichermodul G' (schwarz) und Verlustmodul G'' (rot) in Pa gegen die Kreisfrequenz ω in rad/s einer viskoelastischen Flüssigkeit nach dem Maxwell-Modell.....	33
Abbildung 13: schematischer Aufbau einer Lichtstreuapparat.....	36
Abbildung 14: Speckle-Muster als Auftragung zeitgemittelter Intensitäten IT, p gegen unterschiedliche Messpositionen, das Scharmittel von IT, p ergibt IE und die kleinsten Werte ergeben den fluktuierenden Streulichtanteil IF	41
Abbildung 15: apparativer Aufbau eines Kegel-Platte-Rheometers (ohne Lösemittelfalle)	52

Abbildung 16: Dynamisch mechanische Moduln G' und G'' aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω von Probe 15/2-1-177/872 und 25 °C. Die Linie deutet die generelle Messwerterfassung von $1/\tau MM$ und G_0 an allen gemessenen Proben an.	53
Abbildung 17: Fit (Linien) an Messwerte dynamischer Moduln G' (schwarze Symbole) und G'' (rote Symbole) von 5/2-1-49/160 (oben) und von 5/2-1-68/224 (unten), gemessen jeweils bei 25 °C aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω . Anpassung der Fits ist im niedrigen Kreisfrequenzbereich unzureichend.	55
Abbildung 18: $-dg(t)/d\log(t)$ ist die Verteilungsfunktion die sich aus unterschiedlichen Relaxationsmoden zusammensetzt, es sind Verteilungsfunktionen für fünf unterschiedliche Winkel dargestellt, eingezeichnete Linien kennzeichnen q-abhängige und q-unabhängige Prozesse: der schnelle und langsame Prozess sind q-abhängig, der mittlere Prozess ist q-unabhängig. 15/2-1-243/800 bei 35° C.	57
Abbildung 19: $\log(\tau)$ gegen $\log(q)$ ergibt als Steigung die q-Abhängigkeit z des Streuprozesses, hier dargestellt für einen diffusiven Prozess $q^{2,194}$	58
Abbildung 20: Die Steigung von der Zerfallsrate $\Gamma = 1/\tau$ gegen $2q^2$ ergibt den Diffusionskoeffizienten D	59
Abbildung 21: Nullviskosität (η_0) aufgetragen gegen die Copolymerkonzentration (c), 15/2-x-83/270 (blau) und 15/2-x-173/580 (rosa)	61
Abbildung 22: Auftragung des Speichermoduls G' gegen die Kreisfrequenz ω für die Probe 10/2-1- für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen bei 25 °C. Links: unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Rechts: oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner.	62
Abbildung 23: Auftragung des Speichermoduls $G'(1 \text{ Hz})$ gegen die Mizellbildnerkonzentration der Proben 5/2-1- (schwarz), 10/2-1- (rot) und 15/2-1- (grün) bei 25 °C.	63
Abbildung 24: Auftragung des Verlustmoduls G'' gegen die Kreisfrequenz ω von Probe 10/2-1- bei 25 °C für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen.	64
Abbildung 25: Dargestellt sind die dynamischen Moduln G' und G'' von 10/2-1-Proben bei 25 °C, aufgetragen gegen die Kreisfrequenz. Links: dynamisch-mechanische Moduln im Bereich unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner für 24 mM SDS und 80 mM NaCl und bei 68 mM SDS und 224 mM NaCl, sowie bei 112 mM SDS und 368 mM NaCl. Rechts: dynamisch-mechanische Moduln im Bereich oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner bei 177 mM SDS und 728 mM NaCl bis 199 mM SDS und 656 mM NaCl.	65
Abbildung 26. Bild links: G'' -Moduln (oben) und G' -Moduln (unten) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω einer Polyethylenschmelze [110]. Bild rechts: G'' -Moduln (rot) und G' -Moduln (schwarz) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Probe 15/2-1-84/278 bei geringer Mizellbildnerkonzentration und 35° C.	66
Abbildung 27: G'' -Moduln (rot) und G' -Moduln (schwarz) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω von 15/2-1-177/440 (oben links); -177/584 (oben rechts) und -221/728 (unten) bei 25 °C. .	67
Abbildung 28: Auftragung von G' (voll) und G'' (ungefüllt) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Proben 10/2-2- 73/240 (Punkte), 97/320 (Quadrate), 121/400 (Dreiecke – Spitze oben) und 194/640 (Dreiecke – Spitze unten) bei 25 °C	68
Abbildung 29: Auftragung von G' (voll) und G'' (ungefüllt) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Proben 15/2-x-175/580 bei unterschiedlichem Polymergehalt x in %, die dargestellten dynamischen Moduln sind aufsteigend $x = 1; 2,7$ und $5,4$ % angeordnet; gemessen bei 25 °C	69

Abbildung 30: Dynamische Viskosität η aufgetragen gegen die Scherrate $dy/dt = \gamma$ von 5/2-1- bei 25 °C für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen. Links: Proben unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Rechts: Proben oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Ab 107 mM SDS und 352 mM NaCl nehmen die Viskositäten zu.	71
Abbildung 31: Dynamische Viskosität η aufgetragen gegen die Scherrate $dy/dt = \gamma$ von 10/2-1- Proben bei 25 °C für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen. Links: Proben unterhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Rechts: Proben oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner. Ab 133 mM SDS und 440 mM NaCl nehmen die Viskositäten zu.	71
Abbildung 32: Nullviskosität η_0 aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration der Probe 5/2-1- in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration bei den Temperaturen 25, 35, 45 und 55 °C.....	73
Abbildung 33: Nullviskosität η_0 aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration der Probe 15/2-1- in Abhängigkeit von der Mizellbildnerkonzentration bei den Temperaturen 25, 35, 45 und 55 °C.....	74
Abbildung 34: Auftragung von G' (schwarz) und G'' (rot) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Proben ■: 10/2-1-177/440, ●: 177/584 und ▲: 177/728 bei 25 °C.....	75
Abbildung 35: Auftragung von G' (schwarz) und G'' (rot) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der Proben ■: 10/2-1-60/440, ●: 60/584 und ▲: 60/728 bei 25 °C	75
Abbildung 36: G' -Moduln (links) und G'' -Moduln (rechts) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω von 10/2-1-Proben bei 133 bzw. 177 mM SDS und 440 mM NaCl und 177 mM SDS und 584 mM SDS und 155 mM SDS und 512 mM NaCl gemessen bei 25 °C.....	76
Abbildung 37: Relaxationszeiten τ_{MM} , von unterschiedlichen 1%-igen Copolymerlösungen mit einem SM-Gehalt von 2 mol-%, aufgetragen gegen die relative SM-Blocklänge bei 35 °C. Links: Auftragung von Proben bei 60 mM SDS und 584 mM NaCl. Rechts: Auftragung von Proben mit jeweils 177 mM SDS und NaCl-Konzentration von 440, 584 und 728 mM.....	78
Abbildung 38: dynamische Moduln G' und G'' der Proben 10/1-1-60/440 (grün), 10/2-1-60/440 (schwarz) und 5/2-1-60/440 (rot) aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω ; voll: G' , ungefüllt: G'' bei 35 °C	80
Abbildung 39: dynamische Moduln G' und G'' der Proben 5/4-1-60/584 (grün), 10/2-1-60/584 (rot) und 5/2-1-60/584 (schwarz) aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω ; voll: G' , ungefüllt: G'' bei 35 °C	80
Abbildung 40: dynamische Moduln G' und G'' der Proben 7,5/4-1-177/584 (schwarz), 15/2-1-177/584 (rot) und 7,5/2-1-177/584 (grün) aufgetragen gegen die Kreisfrequenz ω ; voll: G' , ungefüllt: G'' bei 25 °C	81
Abbildung 41: Terminale Relaxationszeiten τ_{MM} bei 60 mM SDS und Variation des Salzgehaltes, links 25 und rechts 35 °C.....	82
Abbildung 42: terminale Relaxationszeiten τ_{MM} gemessen bei 728 mM NaCl für 177 mM SDS aufgetragen gegen unterschiedliche relative SM-Blocklängen. Links: bei 25 °C. Rechts: bei 35 °C.	83
Abbildung 43: Modell eines Aggregates aus 8 Copolymerketten, bestehend aus 3 SM- und 2 AM Blöcken. Links: Bei einer SDS-Konzentration von z.B. 177 mM SDS und einer NaCl-Konzentration von 440 mM, die durchschnittliche SM-Block-Aggregationszahl innerhalb der Mizelle ergibt sich zu 3. Rechts: Bei unzureichender SDS-Konzentration z.B. bei 60 mM SDS und einer NaCl-Konzentration von 440 mM. Die durchschnittliche SM-Block-Aggregationszahl pro Mizelle ergibt sich zu 6.	88

Abbildung 44: normierte Autokorrelationsfunktion $g(t)$ der Probe 10/2-1-28/80 bei einem Winkel von 90° und 35°C	91
Abbildung 45: normierte Autokorrelationsfunktionen bei 35°C und einem Streuwinkel von 50° von Proben der relativen SM-Blocklänge 4. Dritte winkelunabhängige Relaxationsmode $\Gamma(i)$ (roter Pfeil) bei 177 mM SDS und 584 mM NaCl vorhanden bei 15/2-1 (durchgezogen) und 7,5/4-1 (gestrichelt); fehlend bei 5/6-1 (gepunktet).	92
Abbildung 46: Verteilungsfunktionen von Proben der relativen SM-Blocklänge 4 bei 35°C und einem Streuwinkel von 50° . Die dritte q-unabhängige Relaxationsmode $\Gamma(i)$ (roter Pfeil) bei 177 mM SDS und 584 mM NaCl, vorhanden bei 15/2-1 (durchgezogen) und 7,5/4-1 (gestrichelt); fehlend bei 5/6-1 (gepunktet).	93
Abbildung 47: $\tau(\text{fast})$ gemessen an den Proben 5/2-1, 10/2-1 und 15/2-1 aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration bei einem Streuwinkel von 90° und 35°C	95
Abbildung 48: q-Abhängigkeit von $\tau(\text{fast})$ als z von $\tau(\text{fast}) \sim q^z$ der Messreihen: 5/2-1- (schwarz), 10/2-1- (rot) und 15/2-1- (grün) aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration. Farbige Pfeile zeigen die entsprechenden Grenzkonzentrationen der Mizellbildner an (bestimmt durch Viskositätsmessungen), $z(10/2-1)$ ist unterhalb der Grenzkonzentration unabhängig von der Mizellbildnerkonzentration (horizontale Linie)	96
Abbildung 49: Diffusionskoeffizienten des schnellen Prozesses von x/2-1-60/[NaCl]-Proben (links) und x/2-1-177/[NaCl]-Proben (rechts) unterschiedlicher Polymergehalte x in % bei 35°C , in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration in mM	98
Abbildung 50: Diffusionskoeffizienten des schnellen Prozesses von Proben mit einfacher (5/2-1; 10/2-1) (SM-Blocklängen: 1 und 3) und doppelter (5/4-1) (SM-Blocklänge: 3) SM-Block-Konzentration aufgetragen gegen die NaCl-Konzentration bei 35°C . Links: bei 60 mM SDS. Rechts: bei 177 mM SDS.	99
Abbildung 51: Korrelationslänge ξ aufgetragen gegen die Netzkettendichte v_{eff} von 10/2-1-Proben bei 25°C , die Pfeile zeigen den Verlauf der Messwerte als Funktion aufsteigender Mizellbildnerkonzentration an.	100
Abbildung 52: Netzkettendichte v_{eff} der Proben 10/2-1-[SDS]/[NaCl] bei 25°C aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration.	101
Abbildung 53: Korrelationslänge gegen Netzkettendichte von x/y-1-60/[NaCl] unterschiedlichen Proben, ξ steigt nur schwach mit v_{eff} an $T = 35^\circ\text{C}$	102
Abbildung 54: Korrelationslänge ξ gegen Netzkettendichte v_{eff} von x/y-1-177/[NaCl] unterschiedlichen Proben $x=5;7,5;10;15$ und $y=1;2;4;6$, ξ steigt deutlich an mit v_{eff} $T=35^\circ\text{C}$	102
Abbildung 55: Auftragung der Korrelationslänge ξ gegen die Mizellbildnerkonzentration von 10/2-1-Proben bei 25 und 35°C , es werden oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner deutlich höhere ξ bei 25°C als bei 35°C gemessen (siehe $\Delta\xi + ARM$).	104
Abbildung 56: 10/2-1-Verteilungsfunktionen unterhalb der Grenzkonzentration bei einem Winkel von 70° und 35°C ; $\tau(i)$ tritt ab 133 mM SDS und 440 mM NaCl in Erscheinung, $\tau(\text{slow})$ nimmt ab bis 112 mM SDS und 386 mM NaCl.	105
Abbildung 57: 10/2-1- Verteilungsfunktionen oberhalb der Grenzkonzentration bei einem Winkel von 70° und 35°C ; $\tau(i)$ ist ab 177 mM SDS und 584 mM NaCl nicht mehr konzentrationsabhängig (siehe vertikale Linie), $\tau(\text{slow})$ nimmt zu ab dieser Mizellbildnerkonzentration (siehe steigende Gerade)	106
Abbildung 58: 15/2-1-[SDS]/[NaCl], Verteilungsfunktionen unterhalb der SDS/NaCl-Grenzkonzentration bei einem Winkel von 70° und 35°C ; $\tau(i)$ tritt ab 177/584 in Erscheinung, $\tau(\text{slow})$ nimmt ab	107

Abbildung 59: 15/2-1-[SDS]/[NaCl], Verteilungsfunktionen oberhalb der SDS/NaCl-Grenzkonzentration bei einem Winkel von 70° und 35 °C; $\tau(i)$ bleibt ab 177/584 konstant bei ca.3-5 ms, $\tau(\text{slow})$ nimmt zu.....	107
Abbildung 60: $\tau(i)$ aufgetragen gegen q der Messreihe 10/2-1- bei 35 °C für unterschiedliche Mizellbildnerkonzentrationen.....	109
Abbildung 61: q-Abhängigkeit (z) des mittleren Prozesses der Messreihen 5/2-1, 10/2-1 und 15/2-1 bei simultan-variiert SDS/NaCl-Konzentration	109
Abbildung 62: q-Abhängigkeit $z_i = 2,88$; $\tau(i)$ und $\tau(\text{slow})$ überlagern bei 10/2-1-112/368 bei 35 °C und einem Winkel von 70°	110
Abbildung 63: q-Abhängigkeit $z_i = 0,002$; $\tau(i)$ und $\tau(\text{slow})$ sind getrennt bei 5/6-1-177/728 bei 35 °C und einem Winkel von 70°	111
Abbildung 64: Relaxationszeitverteilungsfunktionen bei einem Messwinkel von 50° (links) und für 90° (rechts) für 60 mM der Messreihe 5/2-1 bei 35 °C und steigender NaCl-Konzentration: 440, 584, 728, 872 und 912 mM	111
Abbildung 65: Relaxationszeitverteilungsfunktionen von 5/2-1-60/728 (links) und 7,5/2-1-60/728 (rechts) bei 35 °C.....	112
Abbildung 66: Relaxationszeitverteilungsfunktionen von 10/2-1-60/728 (links) und 5/4-1-60/728 (rechts) bei 35 °C.....	113
Abbildung 67: Relaxationszeitverteilungsfunktionen von 15/2-1-60/728 (links) und 7,5/4-1-60/728 (rechts) bei 35 °C.....	113
Abbildung 68: $\tau(i)$ aufgetragen gegen q von Probe 5/2-1- bei 35 °C. Links: bei 60 mM SDS. Rechts: bei 177 mM SDS. Es wurde jeweils die NaCl-Konzentration variiert.....	114
Abbildung 69: $\tau(i)$ -Werte bei jeweils 60 mM SDS und 177 mM SDS bei 728 mM NaCl und 35 °C aufgetragen gegen die relative SM-Blocklänge Die dargestellten rel. SM-Blocklängen entsprechen den folgenden Proben: (1) 5/2; (1,5) 7,5/2; (2) 10/2; 5/4 und (3) 15/2; 7,5/4; 5/6.	115
Abbildung 70: $\tau(\text{slow})$ der Messreihen 5/2-1 (schwarz), 10/2-1 (rot) und 15/2-1 (grün) aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration kleinen Messwinkeln (50-70°) und 35 °C....	116
Abbildung 71: Verteilungsfunktion von Probe 15/2-1-243/800 bei 35 °C für unterschiedliche Winkel zwischen 50 und 130°.	116
Abbildung 72: Winkelabhängigkeiten (z) des langsamen Prozesses der Messreihen 5/2-1 (schwarz), 10/2-1 (rot) und 15/2-1 (grün) aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration, bei 35 °C.....	117
Abbildung 73. Oben: Relaxationszeitverteilung 5/6-1-177/728 (dreifache SM-Block-Konzentration – 6 mol-%) $y = 0,17$. Unten: Relaxationszeitverteilung 15/2-1-177/728 (ein-fache SM-Blockkonzentration – 2 mol-%) $y = 0$. Jeweils gemessen bei 35 °C.....	118
Abbildung 74: $\tau(\text{slow})$ der Messreihen 5/2-1- 10/2-1 und 15/2-1- bei 177 mM SDS aufgetragen gegen die NaCl-Konzentration bei einem Streuwinkel von 50° bzw. 90° und 35 °C.....	119
Abbildung 75: Relaxationszeiten $\tau(i)$ (gün), $\tau(\text{slow})$ (rot) – jeweils bei 90° – und τ_{MM} (schwarz) aufgetragen gegen die Mizellbildnerkonzentration von 10/2-1-Proben bei 25 °C.....	126
Abbildung 76: Viskosität aufgetragen gegen die Scherrate bei 35 °C für 15/2-1-Proben oberhalb der Grenzkonzentration der Mizellbildner, die gekennzeichneten Scherraten entsprechen möglicherweise den Relaxationsraten von Aggregaten $\Gamma(\text{slow})$, und dem mittleren q-unabhängigen Prozess $\Gamma(i)$	128

11 Anhang

Tabelle 9: terminale Relaxationszeiten τ_{MM} mit entsprechenden Relaxationsfrequenzen $\omega(MM)$ für Proben mit 60 mM SDS und unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen zwischen 440-728 mM bei 25 °C

<i>Probe</i>	<i>T in °C</i>	$\omega(G'=G'') [rad/s]$	$\tau_{MM}(G'=G'')[s]$
5/2-1-60/440	25	14,88	0,067
10/1-60/440	25	11,83	0,085
7,5/2-1-60/440	25	6,17	0,16
10/2-1-60/440	25	4,18	0,24
5/4-1-60/440	25	3,14	0,32
15/2-1-60/440	25	2,36	0,42
7,5/4-1-60/440	25	1,21	0,83
5/6-1-60/440	25	0,78	1,28
5/2-1-60/584	25	9,00	0,11
10/1-1-60/584	25	8,93	0,11
7,5/2-1-60/584	25	7,48	0,13
10/2-1-60/584	25	4,61	0,22
5/4-1-60/584	25	4,80	0,21
15/2-1-60/584	25	3,08	0,32
7,5/4-1-60/584	25	2,24	0,45
5/6-1-60/584	25	1,53	0,65
5/2-1-60/728	25	6,26	0,16
10/1-1-60/728	25	5,44	0,18
7,5/2-1-60/728	25	5,01	0,20
10/2-1-60/728	25	3,79	0,26
5/4-1-60/728	25	4,41	0,23
15/2-1-60/728	25	3,03	0,33
7,5/4-1-60/728	25	2,27	0,44
5/6-1-60/728	25	1,47	0,68

Tabelle 10: terminale Relaxationszeiten τ_{MM} mit entsprechenden Relaxationsfrequenzen $\omega(MM)$ für Proben mit 60 mM SDS und unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen zwischen 440-728 mM bei 35 °C

<i>Probe</i>	<i>T in °C</i>	$\omega(G'=G'') [rad/s]$	$\tau_{MM}(G'=G'') [s]$
5/2-1-60/440	35	-	-
10/1-1-60/440	35	-	-
7,5/2-1-60/440	35	14,53	0,069
10/2-1-60/440	35	10,96	0,091
5/4-1-60/440	35	7,34	0,14
15/2-1-60/440	35	5,85	0,17
7,5/4-1-60/440	35	2,57	0,39
5/6-1-60/440	35	1,49	0,68
5/2-1-60/584	35	40,00	0,030
10/1-1-60/584	35	26,37	0,038
7,5/2-1-60/584	35	25,86	0,039
10/2-1-60/584	35	16,32	0,061
5/4-1-60/584	35	14,55	0,069
15/2-1-60/584	35	9,78	0,10
7,5/4-1-60/584	35	6,42	0,16
5/6-1-60/584	35	4,10	0,24
5/2-1-60/728	35	28,67	0,035
10/1-1-60/728	35	24,07	0,042
7,5/2-1-60/728	35	19,11	0,053
10/2-1-60/728	35	15,36	0,065
5/4-1-60/728	35	16,57	0,060
15/2-1-60/728	35	10,64	0,094
7,5/4-1-60/728	35	8,13	0,12
5/6-1-60/728	35	6,08	0,17

Tabelle 11: terminale Relaxationszeiten τ_{MM} mit entsprechenden Relaxationsfrequenzen $\omega(MM)$ für Proben mit 177 mM SDS und unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen zwischen 440-728 mM bei 25 °C

<i>Probe</i>	<i>T in °C</i>	$\omega(G'=G'') [rad/s]$	$\tau_{MM}(G'=G'')[s]$
5/2-1-177/440	25	-	-
7,5/2-1-177/440	25	-	-
10/2-1-177/440	25	20,98	0,048
5/4-1-177/440	25	-	-
15/2-1-177/440	25	11,17	0,090
7,5/4-1-177/440	25	13,24	0,076
5/6-1-177/440	25	13,46	0,074
5/2-1-177/584	25	32,78	0,031
7,5/2-1-177/584	25	24,90	0,040
10/2-1-177/584	25	19,15	0,052
5/4-1-177/584	25	24,51	0,041
15/2-1-177/584	25	13,78	0,073
7,5/4-1-177/584	25	13,71	0,073
5/6-1-177/584	25	15,21	0,066
5/2-1-177/728	25	14,60	0,069
7,5/2-1-177/728	25	12,92	0,077
10/2-1-177/728	25	11,13	0,090
5/4-1-177/728	25	13,44	0,074
15/2-1-177/728	25	10,99	0,091
7,5/4-1-177/728	25	11,49	0,087
5/6-1-177/728	25	7,90	0,13

Tabelle 12: terminale Relaxationszeiten τ_{MM} mit entsprechenden Relaxationsfrequenzen $\omega(MM)$ für Proben mit 177 mM SDS und unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen zwischen 440-728 mM bei 35 °C

<i>Probe</i>	<i>T in °C</i>	$\omega(G'=G'') [rad/s]$	$\tau_{MM}(G'=G'') [s]$
5/2-1-177/440	35	-	-
7,5/2-1-177/440	35	53,00	0,019
10/2-1-177/440	35	52,00	0,019
5/4-1-177/440	35	-	-
15/2-1-177/440	35	25,00	0,040
7,5/4-1-177/440	35	29,00	0,034
5/6-1-177/440	35	35,00	0,029
5/2-1-177/584	35	-	-
7,5/2-1-177/584	35	60	0,017
10/2-1-177/584	35	45	0,022
5/4-1-177/584	35	-	-
15/2-1-177/584	35	32,56	0,031
7,5/4-1-177/584	35	38,95	0,026
5/6-1-177/584	35	48,33	0,021
5/2-1-177/728	35	65,55	0,015
7,5/2-1-177/728	35	61,65	0,016
10/2-1-177/728	35	59,24	0,017
5/4-1-177/728	35	71,79	0,014
15/2-1-177/728	35	50,57	0,020
7,5/4-1-177/728	35	51,09	0,020
5/6-1-177/728	35	41,03	0,024

Tabelle 13: τ_{MM} -Vergleiche von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(1)** 10/1-1 und 5/2-1 mit SM-Blocklänge **(2)** 10/2-1 bei 60 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 35 °C

<i>Probe bei 35 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	$\tau_{MM}(MM)$ in s
5/2-1-60/440	45,7	4,3	nicht messbar
10/1-1-60/440	91,4	4,3	nicht messbar
10/2-1-60/440	91,4	8,6	0,091
<i>Probe bei 35 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	$\tau(MM)$ in s
5/2-1-60/584	45,7	4,3	0,030
10/1-1-60/584	91,4	4,3	0,038
10/2-1-60/584	91,4	8,6	0,061
<i>Probe bei 35 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	$\tau(MM)$ in s
5/2-1-60/728	45,7	4,3	0,035
10/1-1-60/728	91,4	4,3	0,042
10/2-1-60/728	91,4	8,6	0,065

Tabelle 14: τ_{MM} -Vergleiche von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(1)** 10/1-1 und 5/2-1 mit SM-Blocklänge **(2)** 10/2-1 bei 60 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 25°C

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
5/2-1-60/440	45,7	4,3	0,061
10/1-1-60/440	91,4	4,3	0,085
10/2-1-60/440	91,4	8,6	0,24

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
5/2-1-60/584	45,7	4,3	0,11
10/1-1-60/584	91,4	4,3	0,11
10/2-1-60/584	91,4	8,6	0,22

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
5/2-1-60/728	45,7	4,3	0,16
10/1-1-60/728	91,4	4,3	0,18
10/2-1-60/728	91,4	8,6	0,26

Tabelle 15: τ_{MM} -Vergleiche von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(2)** 10/2-1 und 5/4-1 mit SM-Blocklänge **(1)** 5/2-1 bei 60 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 35 °C

<i>Probe bei 35 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>	<i>$\tau(i)$ in s 50-130°</i>	<i>$\tau(slow)$ in s 50-130°</i>
5/4-1- 60/440	45,7	8,6	0,137	0,542- 0,099	-
10/2-1- 60/440	91,4	8,6	0,091	0,197- 0,054	10,6-0,67
5/2-1- 60/440	45,7	4,3	nicht messbar	0,096- 0,017	-
<i>Probe bei 35 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>	<i>$\tau(i)$ in s 50-130°</i>	<i>$\tau(slow)$ in s 50-130°</i>
5/4-1- 60/584	45,7	8,6	0,069	0,138- 0,049	-
10/2-1- 60/584	91,4	8,6	0,061	0,060- 0,026	-
5/2-1- 60/584	45,7	4,3	0,030	0,042- 0,007	-
<i>Probe bei 35 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>	<i>$\tau(i)$ in s 50-130°</i>	<i>$\tau(slow)$ in s 50-130°</i>
5/4-1- 60/728	45,7	8,6	0,060	0,098-0,046	-
10/2-1- 60/728	91,4	8,6	0,065	0,027-0,019	-
5/2-1- 60/728	45,7	4,3	0,035	0,028-0,018	-

Tabelle 16: τ_{MM} -Vergleiche von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(2)** 10/2-1 und 5/4-1 mit SM-Blocklänge **(1)** 5/2-1 bei 60 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 25 °C

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
5/4-1-60/440	45,7	8,6	0,32
10/2-1-60/440	91,4	8,6	0,24
5/2-1-60/440	45,7	4,3	0,067

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
5/4-1-60/584	45,7	8,6	0,21
10/2-1-60/584	91,4	8,6	0,22
5/2-1-60/584	45,7	4,3	0,11

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
5/4-1-60/728	45,7	8,6	0,23
10/2-1-60/728	91,4	8,6	0,26
5/2-1-60/728	45,7	4,3	0,16

Tabelle 17: τ_{MM} , $\tau(i)$, $\tau(\text{slow})$ von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(2)** 10/2-1 und 5/4-1 mit SM-Blocklänge **(1)** 5/2-1 bei 177 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 35 °C

Probe bei 35 °C	$[AM]$ in g/L Sol	$[SM]$ in g/L Sol	τ_{MM} in s	$\tau(i)$ in s 50-130°	$\tau(\text{slow})$ in s 50-130°
5/4-1- 177/440	45,7	8,6	nicht messbar	3,15*10 ⁻² - 7,89*10 ⁻³	0,474>0,452
10/2-1- 177/440	91,4	8,6	0,019	4,60*10 ⁻² - 7,14*10 ⁻³	1,85-0,46
5/2-1- 177/440	45,7	4,3	nicht messbar	9,65*10 ⁻² - <7,93*10 ⁻³	-

Probe bei 35 °C	$[AM]$ in g/L Sol	$[SM]$ in g/L Sol	τ_{MM} in s	$\tau(i)$ in s 50-130°	$\tau(\text{slow})$ in s 50-130°
5/4-1- 177/584	45,7	8,6	nicht messbar	6,79*10 ⁻³ - 5,71*10 ⁻³	0,15-0,014
10/2-1- 177/584	91,4	8,6	0,022	5,49*10 ⁻³ - 4,12*10 ⁻³	0,41-0,049
5/2-1- 177/584	45,7	4,3	nicht messbar	5,01*10 ⁻³ - 2,00*10 ⁻³	0,70-0,21

Probe bei 35 °C	$[AM]$ in g/L Sol	$[SM]$ in g/L Sol	τ_{MM} in s	$\tau(i)$ in s 50-130°	$\tau(\text{slow})$ in s 50-130°
5/4-1- 177/728	45,7	8,6	0,014	7,20*10 ⁻³ (90°)	0,84-0,046
10/2-1- 177/728	91,4	8,6	0,017	8,23*10 ⁻³ (90°)	1,42-0,23
5/2-1- 177/728	45,7	4,3	0,015	6,50*10 ⁻³ (90°)	0,82-0,09

Tabelle 18: τ_{MM} , $\tau(i)$, $\tau(\text{slow})$ von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(2)** 10/2-1 und 5/4-1 mit SM-Blocklänge **(1)** 5/2-1 bei 177 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 25 °C

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
5/4-1-177/440	45,7	8,6	nicht messbar
10/2-1-177/440	91,4	8,6	0,048
5/2-1-177/440	45,7	4,3	nicht messbar

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
5/4-1-177/584	45,7	8,6	0,041
10/2-1-177/584	91,4	8,6	0,052
5/2-1-177/584	45,7	4,3	0,031

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
5/4-1-177/728	45,7	8,6	0,074
10/2-1-177/728	91,4	8,6	0,090
5/2-1-177/728	45,7	4,3	0,069

Tabelle 19: τ_{MM} , $\tau(i)$, $\tau(\text{slow})$ von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(3)** 15/2-1, 7,5/4-1 und 5/6-1 mit SM-Blocklänge **(1)** 5/2-1 und SM-Blocklänge **(1,5)** 7,5/2-1 bei 60 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 25 °C

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
15/2-1-60/440	137,1	12,9	0,42
7,5/4-1-60/440	68,6	12,9	0,83
5/6-1-60/440	45,7	12,9	1,28
5/2-1-60/440	45,7	4,3	0,067
7,5/2-1-60/440	68,6	6,5	0,16

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
15/2-1-60/584	137,1	12,9	0,32
7,5/4-1-60/584	68,6	12,9	0,45
5/6-1-60/584	45,7	12,9	0,65
5/2-1-60/584	45,7	4,3	0,11
7,5/2-1-60/584	68,6	6,5	0,13

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
15/2-1-60/728	137,1	12,9	0,33
7,5/4-1-60/728	68,6	12,9	0,44
5/6-1-60/728	45,7	12,9	0,68
5/2-1-60/728	45,7	4,3	0,16
7,5/2-1-60/728	68,6	6,5	0,20

Tabelle 20: τ_{MM} , $\tau(i)$, $\tau(slow)$ von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(3)** 15/2-1, 7,5/4-1 und 5/6-1 mit SM-Blocklänge **(1)** 5/2-1 und SM-Blocklänge **(1,5)** 7,5/2-1 bei 60 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 35 °C

Probe bei 35 °C	$[AM]$ in g/L Sol	$[SM]$ in g/L Sol	τ_{MM} in s	$\tau(i)$ in s 50-130°	$\tau(slow)$ in s
15/2-1-60/440	137,1	12,9	0,17	0,509 (90°)	31,0-3,2
7,5/4-1-60/440	68,6	12,9	0,39	0,491 (90°)	54,7-<3,5 (Mittelwert)
5/6-1-60/440	45,7	12,9	0,68	0,64-0,33	15,8 - 2,4 (Mittelwert)
5/2-1-60/440	45,7	4,3	nicht messbar	0,096-0,017	-
7,5/2-1-60/440	68,6	6,5	0,069	0,257-0,045	-

Probe bei 35 °C	$[AM]$ in g/L Sol	$[SM]$ in g/L Sol	τ_{MM} in s	$\tau(i)$ in s 50-130°	$\tau(slow)$ in s
15/2-1-60/584	137,1	12,9	0,10	0,071-0,052	11,1-0,46
7,5/4-1-60/584	68,6	12,9	0,16	0,27-0,12	13,8-<0,91
5/6-1-60/584	45,7	12,9	0,24	0,28-0,13	2,25-<0,90
5/2-1-60/584	45,7	4,3	0,030	0,042-0,007	-
7,5/2-1-60/584	68,6	6,5	0,039	0,058-0,022	-

Probe bei 35 °C	$[AM]$ in g/L Sol	$[SM]$ in g/L Sol	τ_{MM} in s	$\tau(i)$ in s 50-130°	$\tau(slow)$ in s
15/2-1-60/728	137,1	12,9	0,094	0,037-0,025	3,03-0,60
7,5/4-1-60/728	68,6	12,9	0,12	0,10-0,057	1,72-0,19
5/6-1-60/728	45,7	12,9	0,17	0,12 (90°)	-
5/2-1-60/728	45,7	4,3	0,035	0,028-0,018	-
7,5/2-1-60/728	68,6	6,5	0,053	0,025-0,015	-

Tabelle 21: τ_{MM} , $\tau(i)$, $\tau(\text{slow})$ von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(3)** 15/2-1, 7,5/4-1 und 5/6-1 mit SM-Blocklänge **(1)** 5/2-1 und SM-Blocklänge **(1,5)** 7,5/2-1 bei 177 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 25 °C

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
15/2-1-177/440	137,1	12,9	0,090
7,5/4-1-177/440	68,6	12,9	0,076
5/6-1-177/440	45,7	12,9	0,074
5/2-1-177/440	45,7	4,3	nicht messbar
7,5/2-1-177/440	68,6	6,5	nicht messbar

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
15/2-1-177/584	137,1	12,9	0,073
7,5/4-1-177/584	68,6	12,9	0,073
5/6-1-177/584	45,7	12,9	0,066
5/2-1-177/584	45,7	4,3	nicht messbar
7,5/2-1-177/584	68,6	6,5	0,040

<i>Probe bei 25 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>
15/2-1-177/728	137,1	12,9	0,091
7,5/4-1-177/728	68,6	12,9	0,087
5/6-1-177/728	45,7	12,9	0,13
5/2-1-177/728	45,7	4,3	0,069
7,5/2-1-177/728	68,6	6,5	0,077

Tabelle 22: τ_{MM} , $\tau(i)$, $\tau(slow)$ von Proben unterschiedlicher relativer SM-Blocklänge **(3)** 15/2-1, 7,5/4-1 und 5/6-1 mit SM-Blocklänge **(1)** 5/2-1 und SM-Blocklänge **(1,5)** 7,5/2-1 bei 177 mM SDS und den NaCl-Konzentrationen 440, 584 und 728 mM, bei 35 °C

<i>Probe bei 35 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>	<i>$\tau(i)$ in s</i>	<i>$\tau(slow)$ in s</i>
15/2-1- 177/440	137,1	12,9	0,040	-	1,22-0,081 (s)
7,5/4-1- 177/440	68,6	12,9	0,034	-	2,00-0,028 (s)
5/6-1- 177/440	45,7	12,9	0,029	-	0,21-0,018 (s)
5/2-1- 177/440	45,7	4,3	nicht messbar	-	0,10- <0,008
7,5/2-1- 177/440	68,6	6,5	0,019	0,015	0,58- <0,23

<i>Probe bei 35 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>	<i>$\tau(i)$ in s</i>	<i>$\tau(slow)$ in s</i>
15/2-1- 177/584	137,1	12,9	0,031	0,005 (i-Mittelwert)	>0,14- 0,036 (s)
7,5/4-1- 177/584	68,6	12,9	0,026	0,005 (i-Mittelwert)	1,60- 0,025 (s)
5/6-1- 177/584	45,7	12,9	0,021	-	0,29- 0,023 (s)
5/2-1- 177/584	45,7	4,3	nicht messbar	0,005-0,002	0,7-0,2 (s)
7,5/2-1- 177/584	68,6	6,5	0,017	0,003	0,15- <0,07 (s)

<i>Probe bei 35 °C</i>	<i>[AM] in g/L Sol</i>	<i>[SM] in g/L Sol</i>	<i>τ_{MM} in s</i>	<i>$\tau(i)$ in s</i>	<i>$\tau(slow)$ in s</i>
15/2-1- 177/728	137,1	12,9	0,020	0,006 (i-Mittelwert)	3,2-0,21 (s)
7,5/4-1- 177/728	68,6	12,9	0,020	0,007 (i-Mittelwert)	1,67-0,13 (s)
5/6-1- 177/728	45,7	12,9	0,024	0,013 (i-Mittelwert)	2,11-0,13 (s)
5/2-1- 177/728	45,7	4,3	0,015	0,006 (i-Mittelwert)	0,8-<0,09 (s)
7,5/2-1- 177/728	68,6	6,5	0,016	0,005 (i-Mittelwert)	1,33- <0,08

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Oppermann für die Überlassung des interessanten Themas bedanken. Bei Fragen und Problemen stand seine Tür jederzeit offen.

Herrn Prof. Johannsmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für hilfreiche Ratschläge und Anregungen.

Herrn Dr. Arne Langhoff danke ich für die vielen kreativ-anregenden Gespräche, die zu wichtigen Denkanstößen geführt haben.

Allen Mitarbeitern der PC danke ich für die freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre und einer Zeitspanne meines Lebens auf die ich mit Freuden zurückblicken werde.